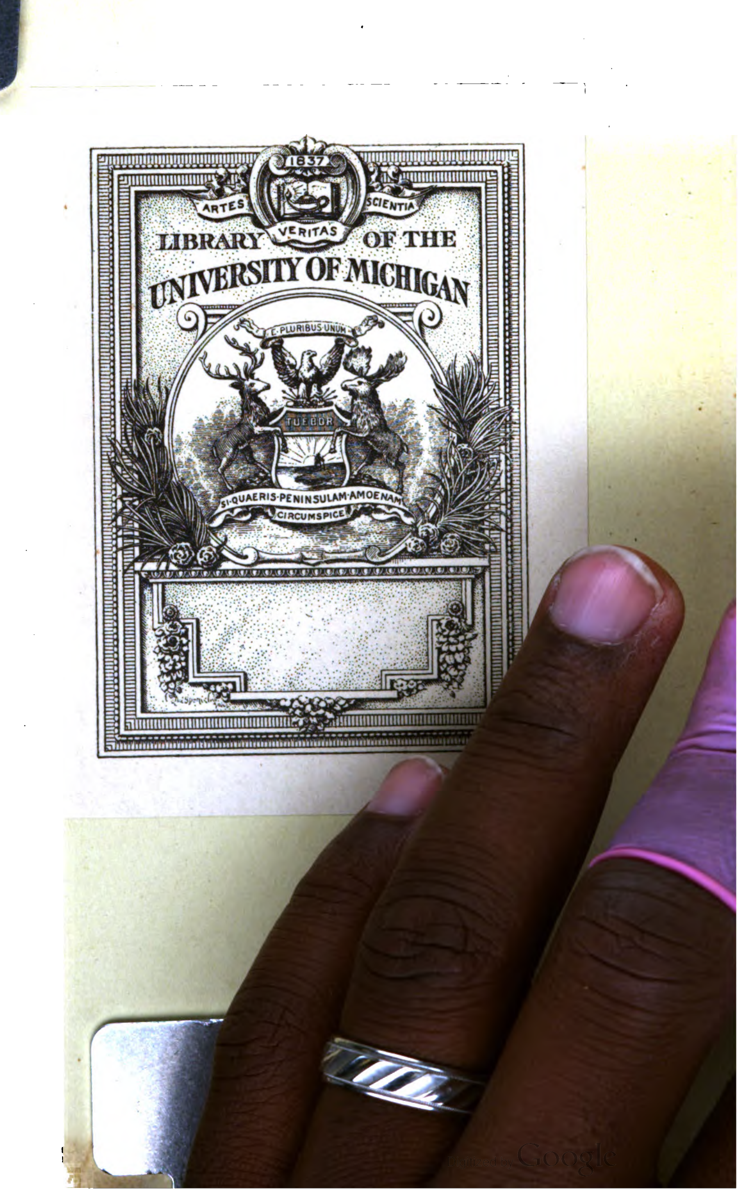
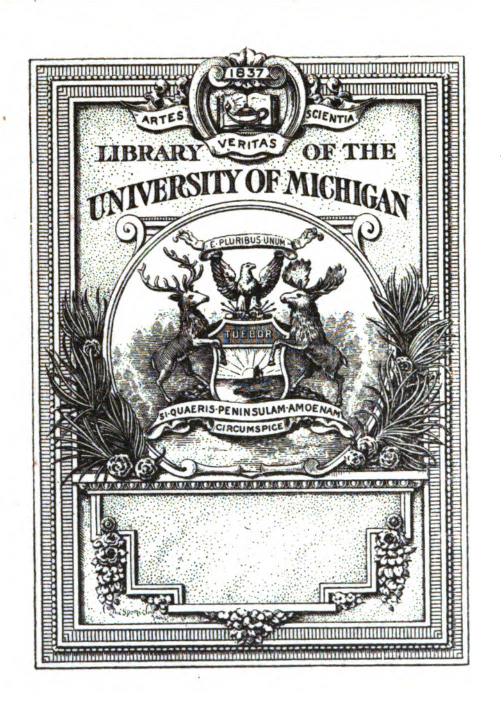
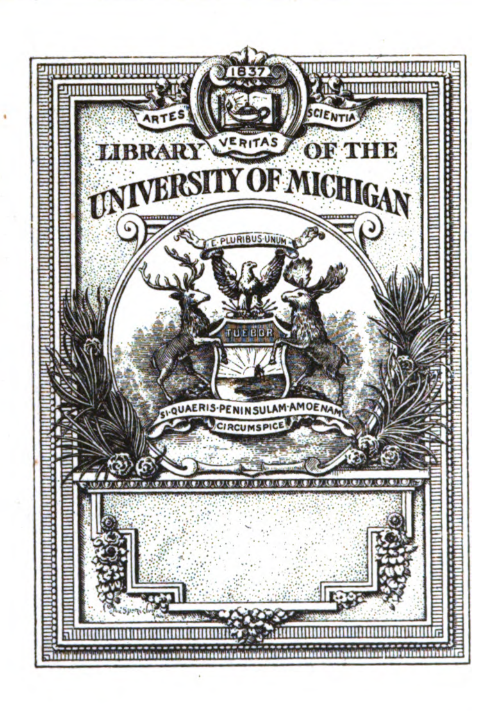

1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE




1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE


1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

Jahrbuch

der

Erfindungen

und

Fortschritte auf den Gebieten

der

Physik und Chemie, der Technologie und Mechanik, der Astronomie und Meteorologie.

Herausgegeben von

Dr. H. Gretschel, Bergrath, Professor an der Bergakademie in Freiberg.

und

Dr. G. Wunder, Director der Königl. Gewerbeschule in Chemnitz.

Dreizehnter Jahrgang.





Mit 19 Holzschnitten im Text.

Leipzig
Verlag von Quandt & Händel.
1877.

Inhaltsübersicht.

Astronomie.

Physik und Meteorologie.

Chemie und chemische Technologie.

Jahrbuch der Erfindungen.

I.

Astronomie.

Die neu entdeckten Planeten des Jahres 1876.

Das vergangene Jahr 1876 hat uns zwölf neue Planeten aus der Gruppe zwischen Mars und Jupiter kennen gelehrt.

Planetoid (158) Koronis wurde am 4. Januar von Dr. Knorre in Berlin entdeckt,

(159) Aemilia von Paul Henry in Paris am 26. Januar,

(160) Una von C. H. F. Peters in Clinton, Ver. St., am 20. Februar,

(161) Athor von Watson in Ann Arbor, Ver. St., am 19. April,

(162) Laurentia von Prosper Henry in Paris am 21. April,

(163) Erigone von Perrotin in Toulouse am 26. April,

(164) Eva von Paul Henry in Paris am 12. Juli,

(165) Loreley von C. H. F. Peters in Clinton am 9. August,

(166) Rhodope von demselben am 15. August,

(167) Urda ebenfalls von Peters am 28. August,

(168) Sibylla von Watson in Ann Arbor am 27. September und

(169) Zelia von Prosper Henry in Paris am 28. September.

Die Bahnelemente dieser Planetoiden findet man in der nachstehenden Zusammenstellung, in welche auch die Planetoiden (150) bis (157) aufgenommen worden sind, deren Elemente im vorigen Jahrg. dieses Jahrb. nicht vollständig angegeben wurden. Für den von Perrotin am 21. September 1875 entdeckten Planetoiden (155) Scylla haben ebenso wie für (149) Medusa wegen unzureichenden Beobachtungs=Materiales noch keine Elemente berechnet werden können; auch für (167) sind noch keine bekannt. [1])

Der von Tuttle am 9. April 1861 entdeckte Planetoid (66), Maja, der seit dieser Zeit nicht wieder beobachtet werden konnte, wurde am 21. September vorigen Jahres von Palisa in Pola ziemlich genau an der Stelle wieder aufgefunden, wo er nach den von Schulhof in Wien für die Opposition October 1876 berechneten hypothetischen Ephemeriden stehen sollte. [2])

Nachdem inzwischen auch der seit 1868 nicht wieder gesehene Planetoid (107) Camilla von Palisa auf Grund der Schulhof'schen Berechnung am 2. März 1877 wieder aufgefunden worden ist, werden nur noch (77) Frigga und (99) Dike seit dem Jahre 1868 vermißt.

Die Frage nach der Existenz intermerkurialer Planeten wurde im vergangenen Jahre neu angeregt durch eine Beobachtung von Heinrich Weber in Peckeloh. Derselbe durchmusterte am Vormittage des 4. April bei hellem Himmel die Sonne, ohne einen Flecken oder eine Fackel wahrzunehmen. Nach Mittag trübte sich der Himmel, doch gelang es während eines 20 bis 25 Minuten dauernden Durchbruches der Sonne dieselbe wieder zu beobachten, und jetzt erblickte Weber in der Nähe des Ostrandes eine kleine abgerundete dunkle Scheibe. Der Beobachter dachte sogleich an die Möglichkeit, daß dies ein intermerkurialer Planet sein könne; die Frage wäre sehr bald entschieden gewesen, wenn man die Geschwindigkeit der Bewegung über die Sonnenscheibe hätte ermitteln können. Aber die Sonne

---

[1]) Die Elemente von (150)—(164) sind dem Berliner Astron. Jahrbuch für 1879, die von (165)—(169) dem Annuaire du bureau des longitudes pour l'an 1877 entnommen.

[2]) Astron. Nachr. Bd. 88, Nr. 2106, 2107.

blieb nur kurze Zeit rein, wurde bald wieder durch Wolken verhüllt. Am andern Morgen war der Fleck nicht mehr zu sehen.

Der Umstand, daß auch Julius Schmidt in Athen und Wolf in Zürich die Sonne am Morgen des 4. und 5. April fleckenfrei fanden, schien für die Weber'sche Vermuthung zu sprechen. Aber durch die in Madrid und Greenwich gemachten Beobachtungen stellte sich heraus, daß jener schwarze Fleck ein gewöhnlicher, hoffreier Sonnenfleck gewesen. In Madrid beobachtete nämlich V. Ventosa am Vormittag des 4., und zwar 5 St. 7 Min. früher als Weber, einen kleinen Sonnenfleck ohne Hof, und ebenso wurde in Greenwich 5 St. 32 Min. vor der Weber'schen Beobachtung ein kleiner runder Fleck in einer Fackelgruppe photographirt. Reducirt man unter Berücksichtigung der Rotation der Sonne beide Beobachtungen auf Weber's Beobachtungszeit, so ergiebt sich eine so gute Uebereinstimmung mit der von Weber angegebenen Position des Fleckes, daß nicht daran zu zweifeln ist, daß alle die Beobachtungen sich auf dasselbe Objekt beziehen.

Durch die Weber'sche Mittheilung wurde Leverrier veranlaßt, die verschiedenen Beobachtungen angeblicher Vorübergänge intermerkurialer Planeten vor der Sonne einer genauern Durchsicht zu unterwerfen. Er glaubt nun 5 dieser Beobachtungen, nämlich die von Fritsch in Quedlinburg 1802 October 10, de Cuppis in Rom 1839 October 2, Sidebotham in Manchester 1849 März 12, Lescarbault in Orgères 1859 März 26 und Lummis in Manchester 1862 März 20, auf einen und denselben Körper beziehen zu können, für dessen heliocentrische Länge er die Formel giebt

$$v = 121^\circ 9 + 10^\circ 901783 \, . \, t - 0^\circ 52 \, . \, \cos v,$$

wo t die Anzahl der Tage seit 1750 . 0 bedeutet.

Elemente der Planetoiden (150) bis (169).

Nr. u. Name.	Epoche mittl. Pariser Zeit.	Mittl. Aequ.	Mittl. Länge der Epoche.	Länge des Perihels.
(150) Nuwa	1875 Nov. 2,5	1876, 0	16° 32′ 25″	352° 45′ 17″
(151) Abundantia	1877 Jan. 0,5	1877, 0	151 14 58	142 11 33
(152) Atala	1875 Dec. 17,0	1875, 0	55 41 54	84 22 35
(153) Hilda	1875 Dec. 19,0	1876, 0	34 58 42	285 1 35
(154) Bertha	1875 Nov. 22,5	1876, 0	53 31 35	168 41 19

Nr. u. Name.	Epoche mittl. Pariser Zeit.	Mittl. Aequ.
156) Xanthippe	1875 Nov. 27,5	1876, 0
157) Dejanira	1875 Dec. 26,5	1875, 0
158) Koronis	1876 Jan. 4,5	1876, 0
159) Aemilia	1877 Jan. 4,5	1877, 0
160) Una	1876 Jan. 0,0	1876, 0
161) Athor	1876 Mai 21,5	1876, 0
162) Laurentia	1876 Mai 19,0	1876, 0
163) Erigone	1876 Mai 27,5	1876, 0
164) Eva	1876 Juli 19,5	1876, 0
165) Loreley	1876 Sept. 23,5	1876, 0
166) Rhodope	1876 Sept. 12,5	1876, 0
168) Sibylla	1876 Oct. 10,5	1876, 0
169) Zelia	1876 Oct. 21,5	1876, 0

	Länge des aufst. Knot.	Neigung der Bahn.	Excentricität.	Große Achse.
	207° 32′ 34″	2° 9′ 1″	0,13057	2,9506
	38 46 27	6 16 19	0,05364	2,5991
	41 29 6	12 12 30	0,08624	3,1362
	228 20 28	7 50 53	0,16311	3,9503
	37 35 43	20 45 55	0,10606	3,2209
	246 10 51	7 25 38	0,26370	3,0375
	62 24 53	11 49 47	0,21969	2,5856
	252 45 56	1 23 23	0,29206	2,9901
	33 3 18	6 5 23	0,11551	3,1252
	12 2 50	3 32 0	0,06366	2,7541
	[illegible] 32 45	9 9 51	0,13290	2,3759
	38 15 3	6 2 53	0,16535	3,0211
	[illegible] 49 34	4 40 35	0,14906	2,3545
	77 27 10	24 45 4	0,32075	[illegible]
	[illegible] 0 31	11 [illegible] [illegible]	0,07257	3,1286
	[illegible] 14 44	11 40 38	0,20858	2,7199
	[illegible] 3 20	4 42 29	0,06836	3,3572
	[illegible] 28 53	5 24 34	0,12081	2,3185

Entfernung von der Sonne voraussetzt", gleich $\frac{1}{2\,025\,810}$ der Sonnenmasse an. Eine genauere Bestimmung gelang Encke mittels der Störungen des seinen Namen führenden Kometen von kurzer Umlaufszeit, welcher im Jahre 1835 dem Merkur sehr nahe kam. Encke fand $\frac{1}{4\,865\,751}$ der Sonnenmasse. Derselbe Komet hat nun auch neuerdings wieder Gelegenheit zu einer Ermittelung der Merkursmasse geboten. Dr. E. von Asten, dessen umfänglichen Untersuchungen über den Encke'schen Kometen wir im vorigen Jahrg. dieses Jahrb. bereits erwähnt haben, ist durch diese Untersuchungen zu neuen Werthen für die Massen des Merkur, der Erde und des Jupiter gelangt [1]), und es ist hauptsächlich der Einführung dieser verbesserten Werthe in die Rechnung zu verdanken, „daß die Darstellung der Beobachtungen sich in der Art verbessert hat, daß der mittlere Fehler der Normalorte auf die Hälfte des Encke'schen Werthes herabgedrückt wurde." Die genauere Bestimmung der Merkursmasse wurde besonders dadurch möglich, daß dieser Planet sich dem Encke'schen Kometen im Jahre 1848 bis auf 0,038 Erdbahnhalbmesser näherte. Der erhaltene Werth für die Masse beträgt

$$\frac{1}{7\,636\,440 \pm 195\,907} \text{ der Sonnenmasse,}$$

ist also bedeutend kleiner als der früher angenommene.

Venus. — Auch für diesen Planeten, sowie für den Mars sind neue Massenbestimmungen ausgeführt worden, und zwar von Dr. C. Powalky durch Vergleichung der Rechnung nach dem Hansen-Olufsen'schen Sonnentafeln (Kopenhagen 1853) mit den von W. Struve und Preuß in Dorpat 1823—39 angestellten Beobachtungen. [2]) Derselbe fand für Venus

$$0{,}0000002519 \pm 19 = \frac{1}{397\,010 \pm 2990}$$

Aeltere Bestimmungen sind

0,0000002498 aus den periodischen Störungen der Erdbahn, beobachtet seit 1830,

0,0000002466 aus denselben, ältere Beobachtungen,

---

[1]) Jahresber. der Nikolai-Hauptsternwarte v. 19. Mai 1876; Wochenschr. f. Astronomie 2c. 1877, S. 41.

[2]) Astron. Nachrichten Bd. 88, Nr. 2105.

(169) Zelia von Prosper Henry in Paris am 28. September.

Die Bahnelemente dieser Planetoiden findet man in der nachstehenden Zusammenstellung, in welche auch die Planetoiden (150) bis (157) aufgenommen worden sind, deren Elemente im vorigen Jahrg. dieses Jahrb. nicht vollständig angegeben wurden. Für den von Perrotin am 21. September 1875 entdeckten Planetoiden (155) Scylla haben ebenso wie für (149) Medusa wegen unzureichenden Beobachtungs-Materiales noch keine Elemente berechnet werden können; auch für (167) sind noch keine bekannt. [1])

Der von Tuttle am 9. April 1861 entdeckte Planetoid (66), Maja, der seit dieser Zeit nicht wieder beobachtet werden konnte, wurde am 21. September vorigen Jahres von Palisa in Pola ziemlich genau an der Stelle wieder aufgefunden, wo er nach den von Schulhof in Wien für die Opposition October 1876 berechneten hypothetischen Ephemeriden stehen sollte. [2])

Nachdem inzwischen auch der seit 1868 nicht wieder gesehene Planetoid (107) Camilla von Palisa auf Grund der Schulhof'schen Berechnung am 2. März 1877 wieder aufgefunden worden ist, werden nur noch (77) Frigga und (99) D dem Jahre 1868 vermißt.

Die Frage nach der Existenz intermerkurialer Planeten wurde im vergangenen Jahre neu angeregt Beobachtung von Heinrich Weber in Peckeloh durchmusterte am Vormittage des 4. April bei die Sonne, ohne einen Flecken oder eine Fackel Nach Mittag trübte sich der Himmel, eines 20 bis 25 Minuten dauernden Dur dieselbe wieder zu beobachten, und jetzt Nähe des Ostrandes eine kleine ab Der Beobachter dachte sogleich an die intermerkurialer Planet sein könne; entschieden gewesen, wenn man die über die Sonnenscheibe hätte ermit

[1]) Die Elemente von (150) — Jahrbuch für 1879, die von (16 des longitudes pour l'an 1877

[2]) Astron. Nachr. Bd. 8

blieb nur kurze Zeit rein, wurde bald wieder durch Wolken verhüllt. Am andern Morgen war der Fleck nicht mehr zu sehen.

Der Umstand, daß auch Julius Schmidt in Athen und Wolf in Zürich die Sonne am Morgen des 4. und 5. April fleckenfrei fanden, schien für die Weber'sche Vermuthung zu sprechen. Aber durch die in Madrid und Greenwich gemachten Beobachtungen stellte sich heraus, daß jener schwarze Fleck ein gewöhnlicher, hoffreier Sonnenfleck gewesen. In Madrid beobachtete nämlich V. Ventosa am Vormittag des 4., und zwar 5 St. 7 Min. früher als Weber, einen kleinen Sonnenfleck ohne Hof, und ebenso wurde in Greenwich 5 St. 32 Min. vor der Weber'schen Beobachtung ein kleiner runder Fleck in einer Fackelgruppe photographirt. Reducirt man unter Berücksichtigung der Rotation der Sonne beide Beobachtungen auf Weber's Beobachtungszeit, so ergiebt sich eine so gute Uebereinstimmung mit der von Weber angegebenen Position des Fleckes, daß nicht daran zu zweifeln ist, daß alle die Beobachtungen sich auf dasselbe Objekt beziehen.

Durch die Weber'sche Mittheilung wurde Leverrier veranlaßt, die [illegible]schiedenen Beobachtungen angeblicher Vorübergänge [illegible] Planeten vor der Sonne einer genauern Durch-[illegible]fen. Er glaubt nun 5 dieser Beobachtungen, [illegible]Fritsch in Quedlinburg 1802 October 10, de [illegible] 1839 October 2, Sidebotham in Manchester [illegible]escarbault in Orgères 1859 März 26 und [illegible]ester 1862 [illegible] auf einen und denselben [illegible] können [illegible] heliocentrische Länge er

[illegible]9 + 10[illegible] 0° 52 . *cos v*,

[illegible]r Tag[illegible]bedeutet.

[illegible]te de[illegible]) bis (169).

[illegible]	Mittl. Länge der Epoche.	Länge des Perihels.
[illegible]6, 0	16° 32′ 25″	352° 45′ 17″
[illegible]77, 0	151 14 58	142 11 33
[illegible]75, 0	55 41 54	84 22 35
[illegible]876, 0	34 58 42	285 1 35
[illegible]876, 0	53 31 35	168 41 19

I.

Astronomie.

Die neu entdeckten Planeten des Jahres 1876.

Das vergangene Jahr 1876 hat uns zwölf neue Planeten aus der Gruppe zwischen Mars und Jupiter kennen gelehrt.

Planetoid (158) Koronis wurde am 4. Januar von Dr. Knorre in Berlin entdeckt,

(159) Aemilia von Paul Henry in Paris am 26. Januar,

(160) Una von C. H. F. Peters in Clinton, Ver. St., am 20. Februar,

(161) Athor von Watson in Ann Arbor, Ver. St., am 19. April,

(162) Laurentia von Prosper Henry in Paris am 21. April,

(163) Erigone von Perrotin in Toulouse am 26. April,

(164) Eva von Paul Henry in Paris am 12. Juli,

(165) Loreley von C. H. F. Peters in Clinton am 9. August,

(166) Rhodope von demselben am 15. August,

(167) Urda ebenfalls von Peters am 28. August,

(168) Sibylla von Watson in Ann Arbor am 27. September und

(169) Zelia von Prosper Henry in Paris am 28. September.

Die Bahnelemente dieser Planetoiden findet man in der nachstehenden Zusammenstellung, in welche auch die Planetoiden (150) bis (157) aufgenommen worden sind, deren Elemente im vorigen Jahrg. dieses Jahrb. nicht vollständig angegeben wurden. Für den von Perrotin am 21. September 1875 entdeckten Planetoiden (155) Scylla haben ebenso wie für (149) Medusa wegen unzureichenden Beobachtungs-Materiales noch keine Elemente berechnet werden können; auch für (167) sind noch keine bekannt. [1])

Der von Tuttle am 9. April 1861 entdeckte Planetoid (66), Maja, der seit dieser Zeit nicht wieder beobachtet werden konnte, wurde am 21. September vorigen Jahres von Palisa in Pola ziemlich genau an der Stelle wieder aufgefunden, wo er nach den von Schulhof in Wien für die Opposition October 1876 berechneten hypothetischen Ephemeriden stehen sollte. [2])

Nachdem inzwischen auch der seit 1868 nicht wieder gesehene Planetoid (107) Camilla von Palisa auf Grund der Schulhof'schen Berechnung am 2. März 1877 wieder aufgefunden worden ist, werden nur noch (77) Frigga und (99) Dike seit dem Jahre 1868 vermißt.

Die Frage nach der Existenz intermerkurialer Planeten wurde im vergangenen Jahre neu angeregt durch eine Beobachtung von Heinrich Weber in Peckeloh. Derselbe durchmusterte am Vormittage des 4. April bei hellem Himmel die Sonne, ohne einen Flecken oder eine Fackel wahrzunehmen. Nach Mittag trübte sich der Himmel, doch gelang es während eines 20 bis 25 Minuten dauernden Durchbruches der Sonne dieselbe wieder zu beobachten, und jetzt erblickte Weber in der Nähe des Ostrandes eine kleine abgerundete dunkle Scheibe. Der Beobachter dachte sogleich an die Möglichkeit, daß dies ein intermerkurialer Planet sein könne; die Frage wäre sehr bald entschieden gewesen, wenn man die Geschwindigkeit der Bewegung über die Sonnenscheibe hätte ermitteln können. Aber die Sonne

[1]) Die Elemente von (150)—(164) sind dem Berliner Astron. Jahrbuch für 1879, die von (165)—(169) dem Annuaire du bureau des longitudes pour l'an 1877 entnommen.

[2]) Astron. Nachr. Bd. 88, Nr. 2106, 2107.

blieb nur kurze Zeit rein, wurde bald wieder durch Wolken verhüllt. Am andern Morgen war der Fleck nicht mehr zu sehen.

Der Umstand, daß auch Julius Schmidt in Athen und Wolf in Zürich die Sonne am Morgen des 4. und 5. April fleckenfrei fanden, schien für die Weber'sche Vermuthung zu sprechen. Aber durch die in Madrid und Greenwich gemachten Beobachtungen stellte sich heraus, daß jener schwarze Fleck ein gewöhnlicher, hoffreier Sonnenfleck gewesen. In Madrid beobachtete nämlich V. Ventosa am Vormittag des 4., und zwar 5 St. 7 Min. früher als Weber, einen kleinen Sonnenfleck ohne Hof, und ebenso wurde in Greenwich 5 St. 32 Min. vor der Weber'schen Beobachtung ein kleiner runder Fleck in einer Fackelgruppe photographirt. Reducirt man unter Berücksichtigung der Rotation der Sonne beide Beobachtungen auf Weber's Beobachtungszeit, so ergiebt sich eine so gute Uebereinstimmung mit der von Weber angegebenen Position des Fleckes, daß nicht daran zu zweifeln ist, daß alle die Beobachtungen sich auf dasselbe Objekt beziehen.

Durch die Weber'sche Mittheilung wurde Leverrier veranlaßt, die verschiedenen Beobachtungen angeblicher Vorübergänge intermerkurialer Planeten vor der Sonne einer genauern Durchsicht zu unterwerfen. Er glaubt nun 5 dieser Beobachtungen, nämlich die von Fritsch in Quedlinburg 1802 October 10, de Cuppis in Rom 1839 October 2, Sidebotham in Manchester 1849 März 12, Lescarbault in Orgères 1859 März 26 und Lummis in Manchester 1862 März 20, auf einen und denselben Körper beziehen zu können, für dessen heliocentrische Länge er die Formel giebt

$$v = 121^\circ 9 + 10^\circ 901783 \, . \, t - 0^\circ 52 \, . \, \cos v,$$

wo t die Anzahl der Tage seit 1750 . 0 bedeutet.

Elemente der Planetoiden (150) bis (169).

Nr. u. Name.	Epoche mittl. Pariser Zeit.	Mittl. Aequ.	Mittl. Länge der Epoche.	Länge des Perihels.
(150) Nuwa	1875 Nov. 2,5	1876, 0	16° 32′ 25″	352° 45′ 17″
(151) Abundantia	1877 Jan. 0,5	1877, 0	151 14 58	142 11 33
(152) Atala	1875 Dec. 17,0	1875, 0	55 41 54	84 22 35
(153) Hilda	1875 Dec. 19,0	1876, 0	34 58 42	285 1 35
(154) Bertha	1875 Nov. 22,5	1876, 0	53 31 35	168 41 19

Nr. u. Name.	Epoche mittl. Pariser Zeit.	Mittl. Aequ.	Mittl. Länge der Epoche.	Länge des Perihels.
(156) Xanthippe	1875 Nov. 27,5	1876, 0	82°29′ 12″	155°57′ 39″
(157) Dejanira	1875 Dec. 26,5	1875, 0	89 2 57	109 12 26
(158) Koronis	1876 Jan. 4,5	1876, 0	73 43 28	355 10 25
(159) Aemilia	1877 Jan. 4,5	1877, 0	137 24 18	100 40 13
(160) Una	1876 Jan. 0,0	1876, 0	145 11 9	191 16 9
(161) Athor	1876 Mai 21,5	1876, 0	230 44 58	312 55 59
(162) Laurentia	1876 Mai 19,0	1876, 0	202 23 28	147 44 25
(163) Erigone	1876 Mai 27,5	1876, 0	207 40 55	93 17 4
(164) Eva	1876 Juli 19,5	1876, 0	298 50 48	2 45 34
(165) Loreley	1876 Sept. 23,5	1876, 0	323 19 43	282 23 53
(166) Rhodope	1876 Sept. 12,5	1876, 0	351 20 33	30 52 29
(166) Sibylla	1876 Oct. 10,5	1876, 0	5 10 53	334 26 51
(169) Zelia	1876 Oct. 21,5	1876, 0	5 38 46	331 12 37

Nr.	Länge des aufst. Knot.	Neigung der Bahn.	Excentricität.	Große Achse.	Umlaufszeit: Tage.	Autorität.
(150)	207°32′ 34″	2° 9′ 1″	0,13057	2,98067	1879,62	A. Schmidt.
(151)	38 46 27	6 16 19	0,05364	2,59917	1350,57	Franz.
(152)	41 29 6	12 12 30	0,08624	3,1362	2026,63	Bossert.
(153)	228 20 28	7 50 53	0,16311	3,95039	2867,86	Kühnert.
(154)	37 35 43	20 48 55	0,10008	3,22099	2111,46	A. Schmidt.
(156)	246 10 51	7 28 38	0,26370	3,03754	1933,74	Ders.
(157)	62 24 53	11 49 47	0,21989	2,58565	1518,65	Stephan.
(158)	282 48 56	1 23 23	0,29205	2,99014	1888,59	Tietjen.
(159)	135 5 18	6 5 23	0,11551	3,12524	2018,03	Pr. Henry.
(160)	12 2 50	3 32 0	0,06366	2,75418	1669,52	C.H.F. Peters.
(161)	18 32 48	9 9 51	0,13290	2,37598	1337,71	A. Schmidt.
(162)	38 15 5	6 2 53	0,16535	3,02110	1917,98	V. Knorre.
(163)	158 49 34	4 40 35	0,14906	2,35451	1319,62	Tietjen.
(164)	77 27 10	24 48 4	0,32075	2,55252	1489,53	Bossert.
(165)	304 0 31	11 10 13	0,07257	3,12864	2021,31	
(166)	129 14 44	11 40 36	0,23858	2,71994	1638,46	
(168)	209 3 30	4 42 28	0,05856	3,35728	2446,88	
(169)	354 23 53	5 24 34	0,12681	2,34853	1314,60	

Die großen Planeten und ihre Monde.

Merkur. — Die Masse dieses Planeten ist bisher nur unsicher bekannt. Laplace giebt sie in seiner Exposition du Système du Monde (1824) auf Grund der von Lagrange herrührenden „sehr zweifelhaften Hypothese, welche die Dichtigkeiten des Merkur und der Erde umgekehrt proportional ihrer mittleren

Entfernung von der Sonne voraussetzt", gleich $\frac{1}{2025810}$ der Sonnenmasse an. Eine genauere Bestimmung gelang Encke mittels der Störungen des seinen Namen führenden Kometen von kurzer Umlaufszeit, welcher im Jahre 1835 dem Merkur sehr nahe kam. Encke fand $\frac{1}{4865751}$ der Sonnenmasse. Derselbe Komet hat nun auch neuerdings wieder Gelegenheit zu einer Ermittelung der Merkursmasse geboten. Dr. E. von Asten, dessen umfänglichen Untersuchungen über den Encke'schen Kometen wir im vorigen Jahrg. dieses Jahrb. bereits erwähnt haben, ist durch diese Untersuchungen zu neuen Werthen für die Massen des Merkur, der Erde und des Jupiter gelangt [1]), und es ist hauptsächlich der Einführung dieser verbesserten Werthe in die Rechnung zu verdanken, „daß die Darstellung der Beobachtungen sich in der Art verbessert hat, daß der mittlere Fehler der Normalorte auf die Hälfte des Encke'schen Werthes herabgedrückt wurde." Die genauere Bestimmung der Merkursmasse wurde besonders dadurch möglich, daß dieser Planet sich dem Encke'schen Kometen im Jahre 1848 bis auf 0,038 Erdbahnhalbmesser näherte. Der erhaltene Werth für die Masse beträgt

$$\frac{1}{7\,636\,440 \pm 195\,907} \text{ der Sonnenmasse,}$$

ist also bedeutend kleiner als der früher angenommene.

Venus. — Auch für diesen Planeten, sowie für den Mars sind neue Massenbestimmungen ausgeführt worden, und zwar von Dr. C. Powalky durch Vergleichung der Rechnung nach dem Hansen-Olussen'schen Sonnentafeln (Kopenhagen 1853) mit den von W. Struve und Preuß in Dorpat 1823—39 angestellten Beobachtungen. [2]) Derselbe fand für Venus

$$0{,}0000002519 \pm 19 = \frac{1}{397\,010 \pm 2990}$$

Aeltere Bestimmungen sind

0,0000002498 aus den periodischen Störungen der Erdbahn, beobachtet seit 1830,
0,0000002466 aus denselben, ältere Beobachtungen,

---

[1]) Jahresber. der Nikolai-Hauptsternwarte v. 19. Mai 1876; Wochenschr. f. Astronomie rc. 1877, S. 41.

[2]) Astron. Nachrichten Bd. 88, Nr. 2105.

0,0000002340	aus den Aenderungen der Schiefe der Ekliptik 1755—1846, alle drei Werthe nach der Berechnung von Leverrier;
0,0000002489	nach der Abh. der Berl. Akad. d. W. 1842, S. 5,
0,0000002450	nach den Hansen-Olussen'schen Tafeln,
0,0000002341	nach Hill, Tables of Venus, aus der Knotenbewegung der Venus unter Annahme des Werthes 8″848 für die Sonnenparallaxe.

Erde. — Für die Gesammtmasse von Erde und Mond findet Dr. v. Asten

$$\frac{1}{305\,879 \pm 2272},$$

zieht man davon die Masse des Mondes $= \frac{1}{81,44}$ der Erdmasse ab, so bleibt für letztere der Werth

$$\frac{1}{309\,634 \pm 2299} \text{ der Sonnenmasse.}$$

Aus diesem Werthe und aus dem durch Pendelbeobachtungen ermittelten Betrage der Fallbeschleunigung ergiebt sich für die Sonnenparallaxe der Werth 9″009 ± 0″022.

Gestalt der Erde. Wäre die Erdoberfläche überall mit Wasser bedeckt, so würde dasselbe in Folge der Anziehung der einzelnen Massentheilchen unter sich und der in Begleitung der täglichen Rotation auftretenden Centrifugalkraft die Fläche eines abgeplatteten Rotationsellipsoides oder vielleicht auch eines dreiachsigen Ellipsoides bilden. In Wirklichkeit ist aber die Wasserbedeckung unseres Planeten durch die Festlandsmassen unterbrochen, die allerdings nur einen geringen Theil der Erdoberfläche einnehmen. Denkt man sich nun die Festländer mit einem Netze von Canälen durchzogen, die in freier Verbindung mit dem Meere stehen, so stellt die Oberfläche dieser allseitig verbreiteten Wasserbedeckung die sogenannte mathematische Gestalt der Erde dar. Die Erhebungen der Festländer über diese Fläche faßt man als Unregelmäßigkeiten auf, und alle geodätischen Messungen zur Bestimmung der Gestalt der Erde werden auf diese Fläche reducirt, in dem man die Erhebung der Beobachtungspunkte über den benachbarten Meeresspiegel als Grundlage der Reduction benutzt.

Drei Methoden sind angewandt werden, um die mathemathische Gestalt der Erde zu ermitteln: man hat sie bestimmt

aus Gradmessungen, aus gewissen Ungleichheiten der Mondbewegung und aus Pendelschwingungen. Es muß nun auffallen, daß sich aus den Pendelbeobachtungen ein viel bedeutenderer Werth für die Abplattung der Erde (Differenz des Aequatorial- und Polardurchmessers, dividirt durch den ersteren) ergiebt, als durch die andern Methoden. Es fand nämlich Ed. Schmidt 1830 die Abplattung $\frac{1}{297,6}$, Airy um dieselbe Zeit $\frac{1}{299,3}$, Bessel 1841 $\frac{1}{299,2}$ und Clarke 1856 $\frac{1}{298,1}$. Dabei hatten die der Rechnung zu Grunde gelegten Gradmessungen bei Schmidt eine Ausdehnung von nur $30\frac{1}{2}^0$, bei Clarke dagegen eine solche von mehr als $61\frac{1}{3}^0$. Diese große Uebereinstimmung der Resultate, die auf ganz verschiedenen Grundlagen gewonnen waren, erwies sich indessen als nur zufällig. Denn als Clarke im Jahre 1858 eine neue Berechnung unternahm und dabei die große russische Gradmessung in einer Ausdehnung von 25° 20′ mit berücksichtigte, von der er vorher nur 8° 2′ benutzt hatte, so fand er den Werth $\frac{1}{294,3}$ für die Abplattung. Aus der großbritannischen Vermessung allein hat derselbe den Werth $\frac{1}{280}$ abgeleitet, so daß die Abplattung des britischen Meridianes eine wesentlich stärkere sein würde.

Aus den Mondgleichungen hat Laplace anfangs (nach den älteren Tafeln von Bürg) den Werth $\frac{1}{304,5}$, nachher (nach den Mondbeobachtungen von Burckhardt und Bouvard) $\frac{1}{299}$ berechnet; spätere Bestimmungen haben den Mittelwerth $\frac{1}{296}$ ergeben.

Dagegen fand aus den verschiedenen Pendelmessungen Ed. Schmidt $\frac{1}{288}$, Baily $\frac{1}{285}$, Airy $\frac{1}{283}$, Borenius $\frac{1}{286}$, Paucker $\frac{1}{289}$. Indessen hat Sabine aufmerksam gemacht auf die Unstatthaftigkeit der Combination von Beobachtungsresultaten,

die nach wesentlich verschiedenen Methoden gewonnen sind, und er hat deshalb allein aus den eigenen und Capitän Kater's Beobachtungen an 22 Stationen zwischen 0° und 80° nördl. Breite für den ganzen nördlichen Quadranten die Abplattung $\frac{1}{288,4}$ bestimmt. Damit stimmt befriedigend überein das Resultat $\frac{1}{289,2}$, welches Baily für den südlichen Quadranten aus den Beobachtungen Capitän Fosters (2 Stationen zwischen 10° und 0° nördl. Breite, 10 Stationen zwischen 0° und 63° südl. Breite) berechnet hat.

Da die Gradmessungen durchgängig auf dem Festlande ausgeführt wurden, während umgekehrt unter den Pendelstationen eigentliche Continentalorte fehlen, so kann man sagen, daß sich ein größerer Werth für die Abplattung ergiebt, wenn man die eigentliche Meeresfläche in Betracht zieht, als wenn man blos das Meeresniveau an den Küsten berücksichtigt.

Eine Erklärung dieser Erscheinung hat Philipp Fischer in Darmstadt zu geben versucht in seinem Werke „Untersuchungen über die Gestalt der Erde" (Darmst. 1868). Er findet dieselbe in den Störungen, welche das Meeresniveau in der Nähe der Küsten durch die Anziehung der Festländer erfährt. Auf diese Störungen hat neuerdings wieder J. Hann in Wien aufmerksam gemacht in der Abhandlung „Ueber gewisse beträchtliche Unregelmäßigkeiten des Meeresniveaus."[1]) Wie Hann hervorhebt, sind diese Störungen des Meeresniveaus schon früher von Andern erwähnt worden. So von M. Saigey in seiner „Petite Physique du Globe" (Paris 1842), in welcher sogar der Versuch gemacht ist, dieselben quantitativ zu bestimmen. Die Continente als kreisförmige Scheiben von der Dicke ihrer mittleren Höhe und von Canälen durchzogen voraussetzend, findet nämlich Saigey die Erhebung des Meeresniveaues in Metern a. im Centrum des Landes, b. an der Küste, c. durchschnittlich

	a	b	c
für Europa	121	36	59
Asien	422	144	206

[1]) Mittheilungen der Wiener geogr. Gesellsch. Dec. 1875. Abgedr. in der „Wochenschrift für Astronomie 2c." 1876, S. 219, 228 u. 239, und „Gäa" 1876, S. 73 u. 137.

	a	b	c
für Afrika	354	116	172
Nord-Amerika . .	184	54	89
Süd-Amerika . .	242	76	118.

Diese Zahlen sind indessen zu klein, da bei ihnen nur auf die über das Meeresniveau emporragenden Theile der Continente Rücksicht genommen ist. Auch sind diese Werthe nur Mittelwerthe, nicht Maximalgrößen, wie sie durch das Herantreten hoher Plateauländer an die Meeresküste, z. B. auf der Westseite von Nord- und Südamerika, entstehen.

Auch Borenius hat 1843 die Thatsache der größeren Intensität der Schwere auf oceanischen Inseln auf diese Weise zu erklären versucht.[1] „Die Continente," schreibt er, „werden vermöge ihrer dichtern Masse das Wasser des Oceans anziehen, dasselbe wird daher an den Küsten steigen und naturgemäß entfernter von den Küsten sich senken; dadurch wird auch die Schwungkraft an den Küsten größer als in der Mitte der Oceane, wodurch eine weitere Steigerung, resp. Senkung des Wassers veranlaßt wird, und dies wird um so mehr der Fall sein, je tiefer der Ocean ist und je weiter die Continente von einander entfernt sind. Da mithin die Oberfläche der Inseln dem Erdmittelpunkte näher und die Schwungkraft auf ihnen kleiner ist, als auf den Festlande, so muß die Schwerkraft auf den Inseln größer werden."

Ferner hat der englische Physiker Stokes im Jahre 1849 eine Abhandlung „On the Variation of Gravity on the surface of the Earth" veröffentlicht[2], in welcher er mit Hilfe der Potentialtheorie den Einfluß der ungleichen Massenvertheilung auf der Erdoberfläche auf die Gestalt der Wasserhülle unseres Planeten untersucht. Er zeigt, wie an den Küsten das Niveau des Meeres aufsteigen muß und wie dadurch die nur scheinbar auf gleiche Entfernung vom Erdmittelpunkte reducirten Intensitäten der Schwere auf Inseln größer ausfallen müssen, als an Küstenpunkten und im Innern der Continente. Er findet z. B. den Unterschied zwischen der Intensität der Schwere einestheils in der Mitte eines Continentes von 217 geogr. Meilen

---

[1]) Bulletin de l'Acad. de St. Petersbourg. T. I, p. 25.

[2]) Transactions of the Cambridge Philosophical Society, Vol. VIII.

Halbmesser und anderntheils auf einer Insel gleich dem 6800. Theile der mittlern Intensität, was einer Erhebung des Meeresniveaus um 468 Meter entspricht. Dabei ist die Dichte des Landes = 2,5 und die Tiefe des Meeres = 5600 Meter angenommen. Da nun in Wahrheit noch bedeutendere Gegensätze von ganz continentaler und oceanischer Lage vorkommen, so glaubt Stokes, daß auf der Erde noch größere, aus dieser Ursache herrührende Schwere-Differenzen anzutreffen seien.

Zu wesentlich denselben Ergebnissen wie Stokes gelangt nun auch Ph. Fischer in der bereits erwähnten Schrift. Durch den Gegensatz in der Dichtigkeit von Festland und Ocean, sowie durch die großen aus dem Wasser ragenden Massen des ersteren entstehen an den Küsten Störungen in der Richtung der Lothlinie, die sich erst weiter im Innern der Continente verlieren; die Oberfläche des Wassers, welche immer senkrecht auf der Lothlinie steht, muß an den Küsten aufsteigen, nach dem offenen Meere hin aber abfallen. Die Niveaufläche, auf welche wir alle Schweremessungen reduciren, ist daher in Wahrheit kein Rotationsellipsoid; sie liegt auf der Außenseite desselben an den Festlandküsten, innerhalb desselben auf dem offenen Meere. Reduciren wir daher Schweremessungen, die auf oceanischen Inseln vorgenommen worden sind, auf das Niveau des Meeres, so reduciren wir auf eine dem Erdmittelpunkt nähere Fläche und bekommen daher einen größeren Punkt, als wenn man dieselbe Reduction bei Messungen auf Küsten- oder continentalen Punkten vornimmt. Denn die Erhebung eines Punktes über den Meeresspiegel wird immer von einem benachbarten Küstenpunkte aus gerechnet. Die Lothablenkung an den Küsten veranschlagt Fischer auf 70 bis 80 Secunden und die Erhebung des Niveau des Meeres kann man seiner Angabe nach finden, wenn wenn man die in Secunden ausgedrückte Lothablenkung mit 8 Meter multiplicirt.

Die Attraction großer Festlandmassen äußert sich, wie man weiß, auch bei den Gradmessungen durch locale Störungen der Lothlinie, die man erkennt durch Vergleichung direct gemessener Entfernungen mit den aus astronomischen Beobachtungen abgeleiteten Breiten- und Längenunterschieden. Den Rechnungen des Obersten J. Stebnitzki nach bewirkt z. B. der Kaukasus bei Wladikawkas eine solche Lothablenkung von 36″. Man

begreift leicht, daß große, 3000 Meter und noch höher emporragende Plateaus, wie an der Westküste von Südamerika noch weit beträchtlichere Wirkungen äußern müssen.

Die durch locale Einflüsse verursachten Lothablenkungen beeinflussen nun auch die Gradmessungen und deshalb kommt Ph. Fischer zu dem Schlusse, daß man wohl die Größe der Erde aus Gradmessungen bestimmen könne, nicht aber ihre Gestalt; daß man sich vielmehr rücksichtlich der letzteren an die Pendelmessungen halten müsse, bei deren Reduction man indessen die erwähnten Niveaustörungen zu berücksichtigen habe.

Merkwürdigerweise haben sich bei der großen ostindischen Gradmessung, die sich von der Südspitze Vorderindiens bis nahe an den Fuß des Himalaya durch 22 Breitengrade erstreckt, keine Lothablenkungen ergeben. Die unter Zugrundelegung des Ellipsoides von Bessel und Airy (Abplattung 1/299) berechneten Polhöhen stimmen bis auf ganz geringe Abweichungen mit den beobachteten überein, so daß scheinbar der Himalaya mit den dahinterliegenden mächtigen Plateauländern keine Lothablenkung im Sinne einer Verminderung der geographischen Breite auf den Stationen der Südseite verursacht. Dieser Umstand hat Airy zu der jedenfalls sehr gewagten Hypothese geführt, daß die Plateauländer der Erde wie Schollen auf dem flüssigen und dichteren Erdinnern schwimmen und in dasselbe eintauchen, und daß durch Verdrängung eines Theiles der untern, dichten Flüssigkeitsmasse die Attraction der über das Meeresniveau emporragenden Festlandmassen compensirt werde. Es hat indessen Ph. Fischer in seinem Buche gezeigt, daß die Uebereinstimmung der berechneten und beobachteten Polhöhen bei der ostindischen Gradmessung lediglich ein Resultat der Rechnungsmethode ist. Bei der nach der Methode der kleinsten Quadrate erfolgten Ausgleichung der Fehler der Polhöhen bei den verschiedenen Gradmessungen tritt nämlich die ostindische Messung in Folge ihrer Ausdehnung und Lage mit einem solchen Uebergewicht von Coëfficienten in die Rechnung ein, daß sie vorzugsweise das Resultat beeinflußt und auf eine zu kleine Abplattung führt. Daß diese zu kleine Abplattung gleichwohl den anderen Gradmessungen genügt, welche Airy und Bessel ihren Rechnungen zu Grunde gelegt haben, erklärt sich daraus, daß diese Messungen in mittleren geographischen Breiten ausgeführt wurden und nur geringe Ausdeh-

nung besitzen, daher durch ziemlich verschiedene Werthe der Ab- Abplattung zu befriedigen sind.

Daß die Festlandsmassen in der angegebenen Weise störend auf das Niveau des Meeres wirken, scheint außer Zweifel zu stehen. Auch andere Forscher außer den vorstehend genannten haben dies ausgesprochen. So berichtet Yvon Villarceau[1]), daß der Schiffsingenieur de Benazet eine Senkung des Meeres von der Küste bei Calao aus im Betrag von 137 Metern berechnet hat. „Die Mehrzahl der Rechnungsdata Benazet's", fügt er hinzu, „ist mit kleinen Unsicherheiten behaftet; es scheint aber ziemlich annehmbar, daß das Resultat nicht mit Fehlern behaftet ist, die 1/3 oder 1/4 der erhaltenen Zahl übersteigen; man kann es daher als sehr wahrscheinlich betrachten, daß in einer gewissen Gegend des Pacifischen Oceans die Anziehung des Festlandes von Südamerika in der Nähe der Küsten eine Erhebung um 100 Meter oder mehr verursacht."

Die Theorie Ph. Fischer's ist indessen bestritten worden von A. Fischer[2]), welcher glaubt, „daß ein Widerspruch zwischen Gradmessung und Pendelmessung nicht besteht, und daß man die bedeutenderen Unterschiede zwischen beobachteter und berechneter Pendellänge mit großer Wahrscheinlichkeit aus der Local-Attraction herleiten kann, und daß Philipp Fischer's Annahme zur Erklärung dieser Erscheinung erst in zweiter Linie kommt." A. Fischer stellt in seiner Arbeit die Messungen der Länge des Secundenpendels an 73 verschiedenen Stationen zusammen. Diese Länge wird dargestellt durch die Formel

$$L_\varphi = L_o(1 + A \sin^2\varphi),$$

wo L_φ die Länge in der geographischen Breite φ, L_o die Länge am Aequator, und nach Clairault $A = \frac{5}{2}\gamma - \alpha$ ist, unter γ das Verhältniß der Centrifugalkraft am Aequator zur Schwerkraft und unter α die Abplattung der Erde verstanden. Aus diesen 73 Werthen L_φ findet nun A. Fischer nach der Methode der kleinsten Quadrate $\alpha = \frac{1}{284,4}$. Indem er aber 22 Beob-

[1]) Comptes rendus, LXXIII, p. 808 (1871 oct. 2).
[2]) Astron. Nachr. Bd. 88, Nr. 2094—95 u. 2104.

achtungen aus der Zone von $+30^0$ bis -30^0 Breite ausschließt, ergiebt sich $\alpha = \frac{1}{296,6}$, welcher Werth nahe übereinstimmt mit den aus Gradmessungen berechneten Werthen.

Den Einwänden A. Fischers entgegen hat J. Hann weitere Pendelbeobachtungen aus Indien aufgezählt [1]), aus denen sich für alle Punkte längs des indischen Gradbogens von Pumah, 8^0 n. Br., bis Mysore, 30^0 n. Br., ein zu kleiner Betrag der Schwere ergiebt, wobei die Verringerung der Schwere gegen den Himalaya rasch zunimmt, während die kleine Koralleninsel Minicoy ($8^0\,17'$ n. B., $73^0\,2'$ östl. von Greenw.) eine zu große Intensität der Schwere zeigt, ganz der Theorie Ph. Fischer's entsprechend.

Erdmond. Das matte Licht des von der Sonne nicht beschienenen Theiles der Mondkugel, welches zuerst Leonardo da Vinci richtig als reflectirtes Erdlicht gedeutet hat, wird gewöhnlich als aschfarben bezeichnet. Lambert fand, als er am 14. Februar 1774 mit einem sehr lichtvollen Kometensucher beobachtete, daß die Farbe in's Olivengrüne, etwas in's Gelbe spiegelnd, überging. „Der Mond", fügt er erklärend seinem Berichte bei, „der damals senkrecht über dem Atlantischen Meere stand, erhielt in seiner Nachtseite das grüne Erdenlicht, welches ihm bei wolkenfreien Himmel die Waldgegenden von Südamerika zusendeten." Arago hat diese Ansicht bestritten und die Lambert'sche Wahrnehmung theils dem Gebrauche nicht achromatischer Tuben, theils der Contrastwirkung unserer Erdatmosphäre zugeschrieben. Herm. Klein findet die Nachtseite des Mondes in achromatischen Fernröhren regelmäßig graugrün und nimmt dafür zweierlei Ursachen an: entweder ein grünliches Erdlicht oder eine Modification des Mondlichtes beim Durchgange durch unsere Atmosphäre. Ein neuerer Beobachter, Heinrich Poßner [2]), der auf einer hochgelegenen Villa in der Nähe der Altenburg bei Bamberg den Mond am 25. Mai vor J. mit einem Steinheil'schen Kometensucher von 15 Linien Oeffnung und 12 Zoll Brennweite beobachtete, fand das Licht der Nachtseite nicht aschgrau und ebenso wenig graugrün, sondern es

---

[1]) Astron. Nachr. Bd. 88, Nr. 2101 u. 2105.
[2]) Dies. Bd. 88, Nr. 2106.

bot sich ihm sowohl bei bewaffnetem, als auch mit freiem Auge ein entschiedenes zartes Blaugrau dar. Er überzeugte sich davon noch bestimmter, indem er die Mondsichel durch eine Hauswand verdeckte. Ohne Bewaffnung des Auges sah er auf diese Weise die ganze Nachtseite des Mondes bläulich, während im Kometensucher das Blau sich mehr am Mondrande zeigte, das Centrum hingegen in einer aschfarbenen Nüance schimmerte. „Es scheint also doch, als ob das wechselnde Auftreten abnormer Färbungen in der Nachtseite des Mondes von der verschiedenartigen Oberflächengestaltung unseres Planeten beeinflußt wird.“ Es ist dabei noch zu erwähnen, daß die Augen dieses Beobachters für farbiges Sternenlicht sehr empfindlich sind; u. a. fand er am Abende des 14. Juli 1874 den Kern des Coggia'schen Kometen und anscheinend auch die Ausströmung deutlich orange, während das Schweiflicht die Mitte zwischen bläulichgrün und gelblichgrün hielt. Dasselbe nahmen auch Huggins und Mistreß Newall in England wahr.

Mars. — Die Masse dieses Planeten beträgt nach Dr. C. Powalky a. a. O.

$$0{,}00000003477 \pm 92 = \frac{1}{2\,878\,059 \pm 6150};$$

ältere Bestimmungen sind

0,0000000332 nach Leverrier,
373 Abh. der Berl. Akad. 1842,
313 Hansen-Olufsen.

Jupiter. — Für die Masse giebt v. Asten a. a. O. den Werth

$$\frac{1}{1049{,}632 \pm 0{,}298},$$

der in der Mitte liegt zwischen den Zahlen von Airy, Bessel, Möller und Krüger einerseits, von Nicolai, Encke und Hansen andrerseits.

Saturn. — Dieser Planet und sein Ringsystem sind in den letzten Jahren von L. Trouvelot durch kraftvolle Instrumente beobachtet worden.[1] Derselbe findet, daß Saturn eine wolkige Oberfläche, ähnlich wie Jupiter, besitzt, doch sind seine Streifen

[1]) American Journal of Science 1876, p. 447. — Gäa 1876, S. 693.

schwieriger wahrzunehmen. Am besten ist der graue, leicht röthlich gefärbte Aequatorialstreifen sichtbar. Die Helligkeit des Saturn ist am Rande geringer als in der Mitte. Ringe unterscheidet Trouvelot fünf, die er von Außen nach Innen mit den Buchstaben A — E bezeichnet. Am innern Rande des Ringes B, welcher die äußere Grenze der Hauptabtheilung bildet, bemerkte Trouvelot an den Schlingen eigenthümliche schwarze, winklige Formen, welche er auf eine unregelmäßige, entweder zeitweilige oder permanente, gezähnelte Gestaltung des innern Randes dieses Ringes zurückführt. Die Oberfläche der Ringe A, B und C zeigte in den letzten vier Jahren ein flockiges oder wolkiges Aussehn an den Schlingen. Die Dicke der Ringe nimmt vom innern Rande des dunkeln Ringes bis zum äußern Rande von C zu, wie der vom Planeten auf die Ringe geworfene Schatten zeigt. Die Wolkenformen, welche in der Nähe des äußern Randes des Ringes C sichtbar sind, erreichen verschiedene Höhe und ändern ihre relative Stellung, sei es nun in Folge einer Rotation der Ringe oder in Folge einer andern Ursache. Darauf weisen auch die schnellen Aenderungen in der Einzackung des Schattens des Planeten hin. Der innere Theil des dunkeln Ringes verschwindet im Lichte des Planeten, da wo er sich auf die Scheibe projicirt. Entgegen allen frühern Beobachtungen fand Trouvelot den dunkeln Ring nicht durchweg durchsichtig; derselbe wird vielmehr in größerer Entfernung vom Planeten dichter, und es hört daher etwa in der Mitte seiner Breite der Rand des Planeten auf durch ihn sichtbar zu sein. Die Substanz dieses Ringes ist hier und da zu kleinen Massen zusammengeballt, welche das Licht des Planeten fast gänzlich abhalten.

Neptun. — Nach Newcomb ist die Masse dieses Planeten $\frac{1}{19380}$, während früher Hind aus den Lassell'schen Beobachtungen $\frac{1}{17500}$ abgeleitet hat.

Die Masse des Mondes des Neptun beträgt

nach Bond $\frac{1}{19,400}$ (17 Beobachtungen),
" Struve $\frac{1}{14,446}$ (18 "),
" Lassell $\frac{1}{18,900}$

nach Lassell $\frac{1}{17,135}$

Newcomb hat aus 63 in den Jahren 1873 und 1874 angestellten Beobachtungen $\frac{1}{19,380}$ berechnet, und endlich hat Eduard S. Holden aus seinen eigenen Beobachtungen und denen des Prof. Hall durch Vergleich mit den von Newcomb gegebenen Tafeln die Werthe $\frac{1}{18,400}$ und $\frac{1}{18,640}$ ermittelt.

Auf einige bemerkenswerthe Beziehungen zwischen den mittleren Bewegungen der Hauptplaneten Merkur, Venus, Erde, Mars, Jupiter, Saturn, Uranus und Neptun hat Daniel Kirkwood in Bloomington in Indiania, Ver. St., aufmerksam gemacht [1]). Sind n^{I}, n^{II}, ..., n^{VIII} die mittleren Bewegungen der genannten Planeten in einem julianischen Jahre, d. h.

$$n^{\mathrm{I}} = 5\ 381016''218 \qquad n^{\mathrm{V}} = 109256''719$$
$$n^{\mathrm{II}} = 2\ 106641,3831 \qquad n^{\mathrm{VI}} = 43996,127$$
$$n^{\mathrm{III}} = 1\ 295977,41415 \qquad n^{\mathrm{VII}} = 15424,797$$
$$n^{\mathrm{IV}} = 689050,8927 \qquad n^{\mathrm{VIII}} = 7864,935,$$

so bestehen die Gleichungen

$$13\,n^{\mathrm{I}} + 93\,n^{\mathrm{II}} - 98\,n^{\mathrm{III}} - 238\,n^{\mathrm{IV}} + 227\,n^{\mathrm{V}} + 8\,n^{\mathrm{VI}} + 2\,n^{\mathrm{VII}} - 7\,n^{\mathrm{VIII}} = 0$$

$$68\,n^{\mathrm{V}} - 145\,n^{\mathrm{VI}} - 219\,n^{\mathrm{VII}} + 296\,n^{\mathrm{VIII}} = 0,$$

in denen die algebraische Summe der Coëfficienten Null ist. Die erste Gleichung wird völlig richtig, wenn man n^{VIII} um $\frac{1}{23}$, die zweite, wenn man diesen Werth um $\frac{1}{30}$ Secunde vermindert. Daneben giebt Kirkwood noch eine Anzahl anderer Relationen für die mittleren Bewegungen und für die mittleren Längen.

---

[1]) Astron. Nachr. Bd. 88, Nr. 2093.

Meteoriten.

Meteorsteinfall von Feid=Chair 16. August 1875.[1]) Am genannten Tage bemerkten Eingeborne an einem den Namen Feid=Chair führenden Orte, 30 Kilometer entfernt von La Calle in der Provinz Constantine, im Gebiete des Stammes der Beni Amar, daß eine blendend glänzende Masse aus der Mitte einer dunkeln Rauchwolke nach donnerartigem Getöse zu Boden stürzte und in die Erde einschlug. Beim Nachgraben fand man einen Meteoriten von 380 Gramm Gewicht, der nach Daubrée dem am weitesten verbreiteten Typus der Sporasideren angehört und am meisten den Meteoriten von La Basse 13. Sept. 1822, Heredia 1. April 1857 und Canelles 14. Mai 1861 ähnelt. Es ist dies der dritte, binnen eines Zeitraumes von 12 Jahren in Algerien beobachtete Meteoritenfall.

Meteorsteinfall von Kansas 25. Juni 1876.[2]) Am Morgen dieses Tages zwischen 9 und 10 Uhr fiel auf das Zinkdach eines Hauses in der Mainstraße der Stadt Kansas in Missouri, Ver. St., ein kleiner Meteorit mit solcher Geschwindigkeit, daß er ein Loch in die Bedachung schlug, dann aber mehrere Fuß abrollte. Eine Dame, die mit ihrer Begleiterin das Niederfallen beobachtete, wollte den Stein aufheben, ließ ihn aber wegen zu großer Hitze wieder fallen. Er wird als 3/4 Zoll lang und breit und 1/3 Zoll dick beschrieben und ist wahrscheinlich Bruchstück eines größeren Meteoriten.

Kohlenstoff der Meteoriten. Zu den räthselhaften Erscheinungen, welche die Meteoriten bieten, gehört das Auftreten kohlenstoffhaltiger Substanz in manchen dieser Körper. Namentlich giebt der Ursprung dieses Kohlenstoffs zu allerhand Vermuthungen Anlaß. Eine Lösung der hier schwebenden Fragen ist zur Zeit noch nicht gelungen; auch die längere Zeit fortgesetzten Untersuchungen von Lawrence Smith haben dies nicht vermocht. Derselbe faßt seine Ergebnisse in den Worten zusammen[3]): „Was wir sicher wissen, ist, daß diese

[1]) Comptes rendus LXXXIV, p. 70 (1877 janv. 2).
[2]) Wochenschr. f. Astronomie ꝛc. 1877, S. 48; Gäa 1877, S. 59.
[3]) American Journal of Science, Ser. 3, Vol. XI, No. 65, 66 (1876 May, June), p. 388, 433. Gäa 1876, S. 568.

kohlenstoffhaltige Substanz mit denselben Mineralien, nämlich Olivin und Pyroxen, vorkommt, welche die herrschenden Bestandtheile aller Steinmeteoriten sind; ferner mit nickelhaltigem Eisen, das sowohl in den steinigen, als in den metallischen Meteoriten auftritt; und weiter, daß die kohlehaltige Substanz eigenthümliche krystallinische Producte enthält, die in Aether und Schwefelkohlenstoff löslich und kürzlich in den Graphitknoten im Innern der metallischen Meteoriten aufgefunden worden sind. Außerdem haben wir in diesen Graphitknoten Magnesia gefunden, welche so gleichfalls einen Bestandtheil der Mineralien aller Steinmeteoriten ausmacht. Soweit unsere Kenntniß reicht, treffen wir außerirdischen Kohlenstoff in drei Formen, nämlich 1. in gasförmiger Gestalt, wie er durch das Spectroskop in der dünnen Kometenmaterie nachgewiesen worden, 2. in fester Form, wie er, seinem Ursprunge nach unbekannt, in kleinen Mengen zerstreut durch die pulverförmigen Massen der Mineralsubstanzen vorkommt, welche aus den Himmelsräumen zur Erde kommen, 3. gleichfalls in fester Form, aber compact und hart, dem irdischen Graphit ähnlich, eingebettet in eine metallische Substanz, welche aus den Himmelsräumen kommt. Aber, wenn wir von diesen als Formen des Kohlenstoffs sprechen, so glaube ich, daß wir uns hüten müssen, sie in Zusammenhang zu bringen mit dem Element Kohlenstoff, wie wir es in reinem Zustande, sei es krystallisirt oder amorph, kennen; denn weder kann ich den in den Kometen entdeckten Kohlenstoffdampf so einfach mit reinem Kohlenstoff in Form eines elastischen Dampfes in Einklang bringen, noch können wir uns mit dem Ausspruch begnügen, daß dieser kosmische Kohlenstoff einen organischen Ursprung habe."

Die Gase der Meteoriten. Arthur W. Wright hat seine bereits im vorigen Jahrg. dieses Jahrb., S. 42, erwähnten Untersuchungen über die gasigen Bestandtheile der Meteoriten noch weiter fortgesetzt und namentlich auch den Kold Bokkeveld-Meteoriten untersucht, welcher nur wenig Eisen, aber 1,67 Proc. Kohle und 0,25 Proc. einer bituminösen, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Substanz enthält. [1]) Die Methode der Gasgewinnung war dieselbe, wie bei früheren

[1]) American Journal of Science, Ser. 3, Vol. XII, No. 69,

Bestimmungen; um aber das Wasser, welches beim Erhitzen des Meteoriten entwich (etwa 10 Proc. vom Gewicht der Substanz), zu condensiren, wurde die Röhre, in welcher man den Meteorit erhitzte, durch ein langes, in eine Kältemischung tauchendes Rohr mit der Luftpumpe verbunden. Es wurden bei 300 – 350° C. 7,45 Volumina, bis 500° 17,78 Vol. Gas, zusammen 25,23 Vol. gewonnen. Doch wurde der Versuch abgebrochen, ehe die Gasentwickelung abgeschlossen war; bei einem andern Versuche wurden 30 Volumina Gas erhalten.

Folgendes sind die Ergebnisse der aus verschiedenen Meteoriten abgeschiedenen Gase.

Meteoreisen:	CO_2	CO	CH_4	H	N	Vol.
Lenarto . . .	4,46	0,00	—	85,68	9,86	2,85
Augusta . .	9,75	38,33	—	35,83	16,06	3,17
Tezewell . .	14,40	41,23	—	42,66	1,71	3,17
Shingle Spr.	13,64	12,47	—	68,81	5,08	0,97
Texas . . .	8,59	14,62	—	76,79	0,00?	1,29
Dickson . . .	13,30	15,31	—	71,40	0,00?	2,20
Arva . . .	12,56	67,71	—	18,19	1,54	47,13
Meteorsteine:						
Iowa . . .	49,51	2,64	0,00	43,93	3,92	2,50
Guernsey . .	59,88	4,40	2,05	31,89	1,78	2,99
Pultusk . .	60,29	4,35	3,61	29,50	2,25	1,75
Parnallee . .	81,02	1,74	2,08	13,59	1,57	2,63
Weston . . .	80,78	2,20	1,63	13,06	2,33	3,49
Kold Bokkeveld	93,11	2,42	3,25	0,38?	0,84	25,23

Die erste dieser Analysen ist von Graham, die zweite von Mallet ausgeführt, die übrigen rühren von Wright her.

Die Erhitzung der Masse behufs der Gasentwicklung muß sehr vorsichtig ausgeführt werden, weil bei hohen Temperaturen die Kohlensäure bei Gegenwart von metallischem Eisen zu Kohlenoxydgas reducirt wird. In der That zeigt sich auch der Procentgehalt dieses Gases bei hohen Temperaturen ziemlich schwankend. Aehnliche Unregelmäßigkeiten zeigt auch bei höheren Temperaturen das Grubengas. Doch kommen beide Gase bei den niedrigsten Temperaturen vor, bei denen überhaupt Gas entwickelt

p. 165 (Sept. 1876); Naturf. IX, Nr. 46; Wochenschr. f. Astronomie 1877, S. 4 u. 9.

wird, und man muß sie daher zu den wirklichen Bestandtheilen der in den Steinmeteoriten eingeschlossenen Gase zählen.

Um die Vertheilung der Gase auf die Eisen- und Steinpartikelchen der Meteoriten zu untersuchen, stellte Wright aus dem Iowa-Meteoriten ein feines Pulver her und schied dasselbe mit Hilfe eines Magneten sorgfältig in eine steinige Portion und in die Eisentheilchen. Außerdem zerbrach er noch ein Stück des Meteoriten in kleine Fragmente, ohne zu pulverisiren. Die Untersuchung dieser drei Portionen gab folgendes Ergebniß:

	CO_2 u. CO	H	N	Vol.	
steiniges Pulver . .	66,96	30,96	2,08	0,97	1,48
Eisen	38,72	59,38	1,90	0,51	
Bruchstücke	48,07	50,93	1,00		1,87.

Diese Zahlen, die freilich auf keine große Genauigkeit Anspruch machen dürfen, da eine vollständige Trennung von Eisen und Stein unmöglich ist, zeigen jedenfalls, daß der steinige Theil eine bedeutende Menge Gas liefert, in welchem die Kohlenstoffoxyde vorwiegen, während das Gas der Eisentheilchen reicher an Wasserstoff ist. Anderntheils bemerkt man, daß durch Pulverisiren Gas verloren geht, was darauf hinweist, daß dasselbe mechanisch in der Masse der Meteoriten eingeschlossen ist. Es hat auch in der That Sorby bereits 1864 in den Meteoriten von Aussun und Parnellee bei der mikroskopischen Prüfung von Dünnschliffen kleine mit Gas gefüllte Hohlräume bemerkt, ähnlich wie bei manchen irdischen Mineralien und Gebirgsarten.

An diese Untersuchungen knüpft Wright noch Vermuthungen über den Ursprung der Meteoriten und ihren Zusammenhang mit den Kometen. Er glaubt, daß die Meteoriten von den kleinen Planeten herstammen, deren Bahnen durch den Einfluß des Jupiter bedeutenden Störungen unterliegen. Wird nun eine solche Bahn sehr excentrisch, so daß der Planetoid im Perihel der Sonne sehr nahe kommt, so wird er hier bedeutend erwärmt, zumal diese Körper von zu geringer Masse sind, um eine irgend beträchtliche Atmosphäre zurückzuhalten. Eine so bedeutende Erhitzung muß aber einem Körper von geringem Leitungsvermögen zersprengen; derselbe wird bei seinen auf einander folgenden Umläufen einem beständigen Processe des Zerfallens unterliegen und schließlich in einen Schwarm von Bruchstücken verwandelt werden, welche sich allmälig über die ganze Bahn vertheilen.

Einem solchen Prozesse scheinen einige Kometen zu unterliegen, deren Bahnen mit denen größerer Meteoritenschwärme zusammenfallen. Von den Bahnen der Kometen mit kurzer Umlaufszeit ist eine ziemliche Anzahl so gegen die Jupitersbahn gelegen, daß die Möglichkeit der Abstammung dieser Körper von Planetoiden nahe liegt. Andere Kometenbahnen haben eine analoge Beziehung zum Neptun, was Wright zu der Vermuthung veranlaßt, daß vielleicht jenseits dieses Planeten eine noch nicht entdeckte Planetoidengruppe existirt, von der jene Kometen stammen. Aber auch wenn man bei diesen Kometen eine andere Abstammung als von Planetoiden annimmt, muß doch bei der Excentricität ihrer Bahnen die Sonnenwärme die angedeutete Wirkung haben.

Der Proceß des Zerfallens in den älteren Stadium der Bildung eines Kometen muß beständig frische Fläche der Wirkung der Sonnenstrahlen darbieten; in Folge dessen werden sich große Gasmassen aus dem Innern entwickeln, die dann den Schweif bilden, indem sie vom Kometen in der von der Sonne abgewandteu Richtung fortgetrieben werden, sei es durch elektrische Wirkung (Zöllner) oder durch eine besondere abstoßende Kraft der Sonne (Faye). Daß die Menge der gasigen Substanz, die von einem solchen Körper geliefert wird, ausreichend ist, um einen leuchtenden Schweif von der immensen Ausdehnung zu bilden, wie er oft an Kometen beobachtet worden, braucht nicht unglaublich zu erscheinen, wenn wir bedenken, daß von einer Substanz ähnlich dem Kold Bokkeveld-Meteoriten jede Cubikmeile 30 Cubikmeilen Gas vom Drucke der Erdatmosphäre liefern, und daß dieses im Raume sich schnell zu enormen Dimensionen ausdehnen würde, bevor es aufhört elektrische Entladungen zu leiten oder im reflectirten Sonnenlicht sichtbar zu sein. Uebrigens glaubt Wright, daß die zur Erde niederfallenden Meteoriten schon den größten Theil ihres Gasgehaltes vorher verloren haben.

Zur Unterstützung seiner Theorie weist Wright auf die Uebereinstimmung des Spectrums der aus Steinmetoriten gewonnenen Gase mit den Spectren der Kometen hin. Wright selbst hat mit den erwähnten Gasen zahlreiche Untersuchungen angestellt. Die Gase wurden, nachdem man ihnen durch Abkühlung ihren Feuchtigkeitsgehalt möglichst entzogen hatte, in Vacuumröhren gefüllt, wie man sie gewöhnlich zu spectroskopi-

schen Untersuchungen benutzt. Die auftretenden Quecksilberdämpfe wurden durch Goldblättchen absorbirt, in manchen Fällen vollständig; dann wurde die Röhre versiegelt. Beim Durchschlagen des Inductionsfunkens beobachtete man mit dem Spectroskope im capillaren Theile der Röhre glänzende Wasserstofflinien neben den Streifen der Kohlenstoffverbindungen. Dagegen fehlten die Wasserstofflinien im weiteren Theile der Röhre und nur die Kohlenstoffbanden waren hier sichtbar, und zwar zeigten sich bei gehörig starker Beleuchtung fünf solcher Banden mit scharfer Begrenzung auf der weniger brechbaren Seite und allmälig erblassend auf der andern. Bei Verengerung des Spaltes oder beim Fortrücken der Röhre blieben blos drei Banden übrig, je eine im Gelbgrün, Grün und Blaugrün, von denen bei weiterer Schwächung des Lichtes nur die mittelste als die hellste übrig bleibt. Von den zwei anderen Banden ist die blaugrüne die hellere.

Die Aehnlichkeit mit den Spectren der Kometen ist auffallend; doch zeigt eine nähere Vergleichung, daß die Banden der Kometen, wie sie von verschiedenen Beobachtern dargestellt werden, einen viel größeren Raum einnehmen. Ferner scheinen sie auch in der Position nicht genau mit denen der Meteoritengase zusammenzufallen, wenigstens zeigt die dritte Bande eine merkliche Abweichung. Die größere Breite der Kometenbanden deutet Wright auf eine größere Dichtigkeit der Kometengase. Es gelang ihm auch, die Verbreiterung der Banden bei wachsender Dichtigkeit nachzuweisen, indem er kleine Stücke des Bokkeveld-Meteoriten in eine Vacuumröhre brachte, diese schloß und Inductionsfunken durchgehen ließ. In dem Maße wie man die Temperatur steigerte, wurde auch der Druck des sich entwickelnden Gases größer, die Banden verbreiterten sich, erhielten die Breite der Kometenbanden und zeigten schließlich die Tendenz zusammenzufließen, ohne daß ihre relative Helligkeit sich änderte. Uebrigens hält es Wright nicht für unwahrscheinlich, „daß die Kohlenwasserstoffe, welche in geringer Menge in mehreren Meteoriten vorkommen, in den Kometen in so großer Menge vorhanden sind, daß sie ihre Spectra etwas modificiren."

Zu der von Wright ausgesprochenen Ansicht, daß die Meteoriten Trümmer eines Planeten seien, gelangt auch Dr. Mohr in einer Arbeit „Ueber die Natur und Entstehungsart der

Meteorite.“ [1]) Das Wasser dieses Planeten ziehe in fester Form, als Eis, durch den Weltraum; daraus erkläre sich das Schwinden mancher Kometen, die ja nur Meteoritenschwärme, beim Durchgang durch das Perihel, indem nur die mineralischen Bestandtheile unverändert bleiben, das Wasser aber verdunste und zerstreut werde. Auch Daubrée und Stanislas Meunier haben schon vor Jahren die Bedingungen aufzufinden gesucht, unter denen ein Planet zertrümmert werden konnte. Während der erstere es unentschieden läßt, ob die Zertrümmerung durch Stoß oder Explosion von statten gegangen, denkt sich der letztere den Proceß ungefähr so, wie das Zerfallen einer austrocknenden Thonplatte.

Anders denkt sich Prof. G. Tschermak, Director der Wiener Mineralien-Sammlung, den Ursprung der Meteoriten. [2]) Während die mineralogische Zusammensetzung dieser Massen zeigt, daß sie von einem unserer Erde ähnlichen Weltkörper stammen müssen, folgert Tschermak aus ihrer Structur und Oberflächenbeschaffenheit, daß es Auswürflinge von Vulkanen sind. Er denkt sich, daß die Meteormassen auf diese Weise ausgestreut werden von kleinen Himmelskörpern, auf denen noch eine rege vulkanische Thätigkeit herrscht, welche aber zu massenarm sind, die mit bedeutender Geschwindigkeit fortgeschleuderten Massen durch ihre Anziehung wieder auf ihre Oberfläche zu lenken. Eine ähnliche Ansicht hat bereits Olbers ausgesprochen und viele Gelehrte haben ihr seiner Zeit Beifall gezollt. Tschermak macht indessen darauf aufmerksam, daß der Mond für sich allein nicht ausreicht, um die Menge Meteoriten zu liefern, die zu den verschiedensten Zeiten und aus allen Gegenden des Weltraums zur Erde gelangen. Es müssen also andere kleine Himmelskörper existirt haben, welche die Meteormassen in den Weltraum ausstreuten. Wahrscheinlich sind Gase und Dämpfe die Ursache der Explosionen, welche die Meteoriten fortschleudern, und wenn ein solcher kleiner Himmelskörper durch reichlichen Verlust an Masse erschöpft ist, so zerfällt er vielleicht und seine Trümmer ziehen als Meteorite durch den Weltraum. Die Ausströmungen, die man an den Kometen beobachtet, sind

[1]) Liebig's Ann. der Chemie Bd. 179, S. 257.
[2]) Sitzungsber. der Wiener Akad. LXXI, S. 661.

vielleicht als letzte Spuren jener Gas- und Dampfexhalation zu betrachten, welche die vulkanischen Paroxismen verursachen.

Verschiedene Einwendungen gegen diese Theorie hat Dr. Hornstein in der 49. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte geltend gemacht. [1])

Stündliche Häufigkeit der Meteore. Schon seit dem Jahre 1852 ist Julius Schmidt in Athen bemüht gewesen, für verschiedene Charaktere des Meteorphänomenes Zahlwerthe zu ermitteln und, angeregt durch die theoretischen Untersuchungen Schiaparelli's, hat er bereits im Jahre 1868 in den Publications de l'Observatoire d'Athènes, I. Sér. T. II. eine größere Arbeit über die Variation der stündlichen Häufigkeit der Meteore veröffentlicht. Doch lagen damals noch nicht genügende Daten vor und Schmidt widmete daher diesen Erscheinungen noch eine Reihe von Jahren, bis im Sommer 1876 der 230 Quartseiten umfassende Katalog für die stündliche Häufigkeit in definitiver Form vorhanden war. Dieser Katalog enthält außer den eigenen Notizen Schmidt's seit 1842 auch noch die Angabe von acht Mitarbeitern (davon vier in Athen). Auf Grund dieses Kataloges sucht nun Schmidt einige Hauptcharaktere der Erscheinung zur Anschauung zu bringen, [2]) obwohl er zugesteht, „daß auch jetzt definitive Resultate noch nicht erwartet werden dürfen und daß für verschiedene Zwecke noch weitere zehn Jahre auf diese Beobachtungen verwandt werden müssen.“ In den Ergebnissen überwiegen übrigens die in Athen von 1859 bis 1876 von Schmidt und seinen vier Mitarbeitern gesammelten Beobachtungen, 5405 an der Zahl in einer Gesammtzahl von 6874 Beobachtungen. Auf die Art der Berechnung der Beobachtungen, die Beurtheilung ihrer Sicherheit, die Reduction der Angaben des einen Beobachters auf diejenigen des andern, können wir hier nicht eingehen, nur die allgemeinen Ergebnisse mögen Platz finden:

1. Die mittlere stündliche Häufigkeit der Meteore für einen Beobachter ist im Jahre $z = 10$.

---

[1]) Gäa 1877, S. 116. Erwähnung muß noch einer Arbeit von Daubrée über die Eindrücke an der Oberfläche der Meteoriten finden: Comptes rendus LXXXII, p. 949.

[2]) Astron. Nachr. Bd. 88, Nr. 2109—2110.

2. Das mittlere Maximum der Häufigkeit trifft auf 15 Uhr (3 Uhr morgens).

3. Die Epoche des jedesmaligen (täglichen) Mittelwerthes von z ist 11 1/2 Uhr nachts (d. h. in der Stunde von 11—12 Uhr wird die Mittelzahl der Meteore beobachtet).

4. Das allgemeine Minimum fällt in den Februar, das Maximum in den August, wobei die großen Novemberströme außer Acht gelassen sind.

5. Von Januar bis Anfang Juli ändert sich z nur wenig und erreicht im Mittel nicht 7. Dann folgt die rasche Zunahme mit bedeutenden Maximis im Juli und August. Der September zeigt allgemeine Abnahme, und in den drei folgenden Monaten wächst z wieder zum Doppelten des Betrages im ersten Halbjahr.

Als Belege geben wir in der Tabelle I auf S. 28 die monatlichen Mittelwerthe z für die stündliche Häufigkeit der Meteore von abends 8^u bis 17^u, d. h. morgens 5 Uhr; dabei bezeichnet z. B. 10^u die Stunde von 9,5 bis 10,5 Uhr. Die mit 8^u, 9^u u. s. w. überschriebenen Columnen geben die Werthe z, die Columne T enthält die Stunde des Maximums in der gleichen Bezeichnungsweise wie die Ueberschriften 8^u, 9^u u. s. w., unter mz sind die Mittelwerthe aus den in derselben Horizontalreihe stehenden Werthen z angegeben, endlich unter T′ die Stunden, in denen diese täglichen Mittelwerthe beobachtet werden. Diese Angaben sind für die einzelnen Monate des Jahres gemacht. Auf der untersten Horizontalreihe sind noch die Jahresmittel, d. h. die Mittel aus den in derselben Verticalreihe enthaltenen Zahlen, verzeichnet.

Um die Veränderlichkeit von z für jeden einzelnen Tag angeben zu können, müßte die Zahl der Beobachtungen sehr viel größer sein, als sie bis jetzt wirklich ist. Namentlich fehlt es an Daten für die Wintermonate, während für Juli und August das Material so reichhaltig ist, daß man den Gang der Veränderung von z mit aller Sicherheit bestimmen kann. In der Tabelle II geben wir nach Schmidt die Werthe von z für die Tage von 1. bis 10. August und für die Stunden von 8^u bis 16^u; dazu die Stunde T der größten Häufigkeit, den Mittelwerth mz der z jeder Nacht und die Stunde T′ desselben.

I. Werthe von z und mz nach Athener Beobachtungen.

	6^u	7^u	8^u	9^u	10^u	11^u	12^u	13^u	14^u	15^u	16^u	17^u	T	mz	T'
Januar	3,1	3,5	4,0	4,6	5,0	6,4	8,2	10,4	12,2	13,0	12,1	10,0	15^u0	7,76	11^u75
Februar	2,5	2,9	3,2	3,7	4,3	5,0	6,0	7,0	8,1	9,0	8,8	8,0	15,2	5,73	11,77
März	3,8	4,0	4,1	4,5	5,0	5,9	7,0	8,5	9,9	10,0	9,2	8,2	14,6	6,70	11,75
April	3,0	3,3	3,8	4,5	5,6	7,0	8,3	9,3	9,4	8,6	7,3	5,5	13,7	6,40	10,57
Mai	3,9	4,1	4,4	4,7	5,2	5,8	6,3	6,9	7,6	8,3	8,4	8,0	15,7	6,14	10,38
Juni	3,0	3,4	4,0	4,8	5,8	6,7	7,3	7,9	8,2	8,0	7,6	6,7	14,2	6,18	10,48
Juli	4,0	4,6	5,7	7,2	9,0	11,2	13,1	15,3	17,3	18,8	19,4	19,3	16,5	12,11	11,46
August	6,5	7,6	9,2	10,9	13,1	16,5	21,0	26,6	32,2	34,2	30,7	24,4	14,9	19,62	11,70
September	4,0	5,0	6,0	7,2	8,2	9,5	10,7	11,8	12,2	12,1	11,4	10,1	14,3	9,12	10,68
October	5,3	6,0	7,0	8,4	10,2	12,0	13,9	16,0	18,8	22,1	25,2	27,0	—	14,24	12,17
November	5,0	6,2	7,7	9,0	10,3	11,6	13,0	14,6	16,1	17,3	17,8	17,2	16,0	12,23	11,39
December	4,7	5,8	7,2	8,5	10,1	11,7	13,6	15,4	16,5	17,0	16,7	15,6	15,3	11,98	11,16
Mittel	4,1	4,7	5,5	6,5	7,6	9,1	10,7	12,5	14,0	14,9	14,5	13,3	15,0	9,85	11,27

II. Variation von z vom 1. bis 10. August.

August		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
8^u	z =	8,8	6,0	7,5	6,8	6,0	9,2	6,5	11,5	8,5	14,0
9		10,7	7,1	9,6	9,0	8,6	10,8	8,9	13,8	13,0	24,7
10		13,1	9,8	12,3	11,7	12,2	13,1	11,8	17,2	18,0	35,5
11		16,1	14,0	16,0	14,2	15,7	16,2	16,0	21,1	22,9	46,0
12		19,7	18,9	19,8	17,1	19,3	20,0	20,7	25,5	28,0	57,4
13		23,5	24,1	23,0	20,2	23,2	25,1	25,3	31,3	34,0	68,0
14		26,8	28,0	25,3	22,8	26,7	29,2	30,0	37,7	41,7	77,3
15		27,7	28,8	26,0	24,2	27,8	31,1	36,5	41,0	53,4	82,0
16		24,6	26,8	24,7	24,0	26,8	30,5	42,0	41,6	57,1	78,0
	T =	14^u7	14,8	14,9	15,3	15,0	15,5	—	15,7	15,9	15,1
	m z =	19,2	18,3	18,4	16,8	18,6	20,6	21,8	26,7	30,7	54,4
	T′ =	11^u7	11,7	11,6	11,7	11,7	12,2	12,2	12,2	12,3	11,8

Schmidt bemerkt, daß man einst dahin gelangen müsse, Uebersichten zu entwerfen, welche enthalten: für jeden Tag, von Stunde zu Stunde z; das mittlere z oder mz und die Stunde, da es stattfindet = T′; die Zeit des Maximums = T; die mittlere Helligkeit = H; die Zahl R oder die Häufigkeit der in jeder Stunde activen Radianten; R′ oder das Maximum der in einer Nacht auftretenden Meteorströme, resp. Radianten. „Hat man so", fügt er hinzu, „die Hauptcharaktere für gewisse Epochen hingestellt, so wird man einst die säcularen Aenderungen der physischen Erscheinungen leicht und sicher ermitteln und sie vergleichen mit den Resultaten, die sich aus den allein geometrischen Verhältnissen ergeben. Unter diesen verstehe ich die Verschiebung der Radianten, und diese Ortsveränderung wird man als Resultat der planetaren Störungen auffassen müssen."

Obgleich, wenn es sich um große Genauigkeit handelt, die Beobachtungen, wenige Tage abgerechnet, noch ungenügend sind, so ist es Schmidt doch schon jetzt möglich gewesen, genäherte Werthe für den Mittelwerth mz zu bestimmen, der in der Stunde von 11—12 eintritt. In einer Tafel, zu welcher 6800 Beob-

achtungen verarbeitet worden sind, hat er diesen Werth für jeden Tag des Jahres gegeben; desgleichen macht er Angaben über Minimal- und Maximalwerthe von z für die einzelnen Tage des Jahres.

Ziemlich zahlreich sind die Angaben über das Maximum der stündlichen Häufigkeit am 10. August; doch weichen dieselben bedeutend von einander ab. Den größten Werth, nämlich 136 beobachtete Prof. Karlinsky 1863 in Krakau, während in demselben Jahre Schmidt auf dem Meere bei Ithaka nur 113 beobachtete. Einer von Schmidt's Gehilfen, A. Wurlisch, fand 1875 in Athen den Werth 117. Diesen Bestimmungen stehen gegenüber die Werthe

30, beob. von R. Schumacher in Altona 1845
32, „ „ Schmidt „ Bonn 1850
40, „ „ Demf. „ Bonn 1853
54, „ „ Demf. „ Olmütz 1856
u. a.

Coulvier-Gravier in Paris hat zuerst bemerkt, daß die Häufigkeit der Meteore am 10. August sich von Jahr zu Jahr mindert. Da dieselben nicht alle von demselben Ausstreuungspunkte, dem Radianten im Perseus, herkommen, sondern außer diesem noch 7—8 Radianten zahlreiche Meteore liefern, so könnte die Veränderung von z ihren Grund darin haben, daß entweder die Häufigkeit der Perseiden variabel ist, oder daß der eine oder der andere Meteorstrom aufhört oder große Lücken hat, in denen die Erde bei ihrem Durchgange Nichts antrifft. Die Beobachtungen geben hierüber keine Entscheidung. Die bedeutende Verminderung von z, die Coulvier-Gravier in den vierziger Jahren bemerkt hat, ist aber sicher reell und ebenso die Vermehrung um 1863. Die graphische Darstellung gab Schmidt Hauptmaxima um 1839 und 1863, zugleich aber noch secundäre Wellen, welche andeuten, daß zwischen 1839 und 1875 die Perioden von 14,10 und 12, im Mittel also von 12 Jahren stattfanden. Wenn Störungen des Radius Vector der Erdbahn die Ursache sind, die hauptsächlich vom Jupiter verursacht werden, so läge die Erklärung nahe, nur dürfte man nicht erwarten, daß die Variation von z genau dem Umlaufe des Jupiter entspricht.

Stündliche Häufigkeit der Radianten. Schmidt bezeichnet mit R die stündliche Häufigkeit der activen Radianten, d. h. derjenigen Meteorströme, die von der Erde berührt werden,

oder deren Meteore sich in der Atmosphäre entzünden. Die Zunahme von z kann herrühren, 1. von dem für alle Meteore geltenden, zuerst von Schiaparelli erkannten Gesetz, daß die Zahl der Meteore gegen Morgen zunimmt, 2. von der zunehmenden Dichtigkeit des Stromes, durch den die Erde gerade geht, und 3. von der Zunahme der Häufigkeit der in der Nacht auftretenden Radianten. Die Ermittelung der activen Radianten ohne Meteorbahnen zu verzeichnen, also nach dem bloßen Anblicke zu notiren, erfordert viel Erfahrung, große Uebung und ein gutes Gedächtniß, und dies in erhöhtem Maße, je größer sich z und R in einer Stunde darstellen. Es hat daher Schmidt diese Beobachtungen allein besorgt und von 1853 bis 1876 in 1156 Stunden R angemerkt. Die Resultate, zu welchen er dabei gelangt, sind folgende:

1. Von 6^u bis 14^u nimmt die Häufigkeit der activen Radianten zu, von da wieder ab, ähnlich wie z. Im Jahresmittel ergeben sich folgende Werthe:

Stunde:	6,5	7,5	8,5	9,5	10,5	11,5	12,5	13,5	14,5	15,5	16,5	17,5
R =	2,1	2,4	2,3	2,5	2,7	3,1	3,5	3,7	4,3	3,7	3,9	3,5

2. Vom Januar bis Juli bleibt R nahezu unverändert, nimmt dann rasch zu und bleibt bis Ende December größer als im ersten Halbjahr. Es ist nämlich im Mittel für

	Jan.	Febr.	März	April	Mai	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Oct.	Nov.	Dec.
R =	2,2	2,3	2,2	2,3	2,3	2,6	4,4	4,5	3,3	3,3	3,0	2,8

3. Die mittlere stündliche Häufigkeit ist R = 3 bis 4 und zu ihr gehört als Jahresmittel z = 10.

Es gehören also R und z zusammen, und z erhält erst einen bestimmten Sinn, wenn man anzugeben vermag, wie viele Radianten, d. h. wie viel Meteorströme sichtbare Meteore lieferten, deren Zählung auf die Zahl z führte.

Werden ohne Rücksicht auf die Stunde der Beobachtungen die Werthe von z mit dem gleichzeitigen Werthe von R zusammengestellt, so zeigt sich sehr klar die Abhängigkeit der Häufigkeit der Meteore von der Anzahl der Radianten, die in einer Beobachtungsstunde thätig sind. Nach Schmidt ist

bei R = 1 z = 4,7 aus 25 Beob.
„ R = 2 z = 6,7 „ 325 „
„ R = 3 z = 9,9 „ 338 „

bei R = 4	z = 13,8	aus 185	Beob.
„ R = 5	z = 21,0	„ 121	„
„ R = 6	z = 22,0	„ 51	„
„ R = 7	z = 30,8	„ 61	„

Dies sind Jahresmittel und als solche ungefähr der Mitternachtsstunde entsprechend; die allgemeine mit der Zunahme der Nachtstunde verbundene Zunahme von z ist dabei nicht berücksichtigt.

Ferner findet Schmidt, daß bei gleichbleibender Häufigkeit von R die Meteore von Juli bis December doppelt so häufig erscheinen als von Januar bis Ende Juni. Man erkennt dies aus folgenden Mittelwerthen:

	R = 1	2	3	4	5
Jan. bis April	z = 4,7	5,1	6,0	8,1	11,0
Mai, Juni	3,1	4,9	6,9	8,6	9,0
Juli, August	4,0	7,6	10,8	15,3	22,3
Sept., October	4,3	9,2	9,5	13,0	17,2
Nov., December	7,0	8,5	14,2	15,6	19,4

Es wurde bereits früher erwähnt, daß R, wie auch z, im Laufe der Nacht zu und von 15^u (3 Uhr morgens) wieder abnimmt. Es zeigt sich aber auch weiter, daß für jeden einzelnen Strom z vom Abend gegen Morgen zunimmt und zwar abends 6 Uhr ungefähr auf das Doppelte.

Mittlere Helligkeit der Meteore. Bereits im Jahre 1868 hat Schmidt aus den damals vorhandenen eigenen Beobachtungen die mittleren Werthe der Helligkeit = H bestimmt, indem er für jede Stunde das Mittel der nach Sterngrößen berechneten Helligkeiten berechnete. Seitdem hat er nun in 8 weiteren Jahren solche Angaben erlangt, auch hat er seit 1871 einen seiner Gehilfen zu solchen Beobachtungen veranlaßt, die derselbe bis Sept. 1875 ausführte. Außer 13 derartigen Angaben, die von Cap. Tupman herrühren, standen Schmidt 1155 Mittelwerthe von H zur Verfügnng, die in nahezu ebensoviel Stunden von ihm und seinem Gehilfen gesammelt worden sind. Aus diesen Daten findet nun Schmidt,

> daß in allen Stunden der Nacht nahezu dieselbe mittlere Helligkeit der Meteore stattfindet. Die mittlere Helligkeit aller seit 1853 für diesen Zweck notirten Meteore ist $4^m\,27$; die Zahl dieser Meteore betrug nahezu 11000.

Als Mittelwerthe für die einzelnen Monate findet Schmidt

	Jan.	Febr.	März	April	Mai	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Oct.	Nov.	Dec.
H =	4,22	4,80	4,33	4,31	4,22	4,32	4,34	4,09	4,33	4,14	4,09	4,26

Das Minimum der mittleren Helligkeit trifft hier — und ebenso auch bei der älteren Berechnung von 1868 — auf den Februar, das Maximum auf August und November; der Unterschied beträgt nahezu eine Sterngröße.

Eine Untersuchung der großen periodischen Ströme zeigt, daß nur die eigentlichen Leoniden sich durch größere mittlere Helligkeit auszeichnen, während die berühmte Erscheinung vom 27. November 1872 weniger lichtstark war. Schmidt fand bei dieser Erscheinung H um 6^u3 nur = 4^m2 aus 554 Meteoren; auch später, als seine Gehilfen z = 832 und 1735 zählten, ergab sich kein merklich größerer Werth, „wie denn dieser Schwarm bei Weitem nicht so viele und so glänzende Boliden zeigte, wie der Leoniden-Strom 1866 Nov. 13.“

Die Beziehungen der größeren Perioden der Meteore zu den activen Radianten stellt Schmidt folgendermaßen dar:

Periode	Meteore	R überhaupt	überwiegend
Januar . .	ziemlich häufig	2 bis 4	1
April . . .	mäßig häufig	2 „ 3	1
Juli	häufig	3 „ 15	3
Aug.	sehr häufig	2 „ 14	2
October . .	häufig	2 „ 10	2
November .	höchst zahlreich	1 „ 3	1
December .	häufig	2 „ 5	2

Farbe der Meteore in Beziehung auf die sichtbare Dauer der Bewegung. Schmidt hat bereits 1852 in der Schrift „Resultate aus 10jährigen Beobachtungen der Sternschnuppen“ und 1865 in einem Sendschreiben an Haidinger die mittlere Dauer der Erscheinung der Meteore mit den Farben derselben zusammengestellt. Jetzt giebt er nach allen ihm vorliegenden Beobachtungen die folgenden Resultate für die **mittlere Dauer der sichtbaren Bewegung:**

weiße Meteore . . .	0,746	Sec.	nach 886	Beob.
gelbe „ . . .	0,983	„	„ 400	„
rothe „ . . .	1,627	„	„ 188	„
grüne „ . . .	1,973	„	„ 125	„

Die Sonne.

Sonnenflecken. Für die Relativzahlen der Sonnenflecken in den einzelnen Monaten der Jahre 1875 und 1876 hat Prof. Rud. Wolf in Zürich folgende Zahlen veröffentlicht[1]):

	1875	1876		1875	1876
Jan.	14,6	14,3	Juli	12,5	15,2
Febr.	22,2	15,0	Aug.	14,6	8,8
März	33,8	31,2	Sept.	2,4	9,9
April	29,1	2,3	Oct.	12,7	14,3
Mai	11,5	5,1	Nov.	17,7	9,9
Juni	23,9	1,6	Dec.	9,9	8,2

aus denen sich als Mittelwerthe ergeben

für 1875	1876
r = 17,1	11,1

Die Zusammenstellung dieser mittleren Relativzahlen mit denen der Vorjahre giebt die Reihe:

1866 . . .	16,3	1870 . . .	139,4	1874 . . .	44,6
67 . . .	7,3	71 . . .	111,2	1875 . . .	17,1
68 . . .	37,3	72 . . .	104,7	1876 . . .	11,1
69 . . .	73,9	73 . . .	66,3		

Aus diesen Zahlen erkennt man, daß auf das Jahr 1876 ein Minimum der Häufigkeit der Sonnenflecken fällt. Es ist also in in der That die von Wolf vermuthete, nach seiner Epochentafel aller 80 bis 90 Jahre zu erwartende kurze Periode eingetreten.

Auf ein eigenthümliches Merkmal des Minimums hat Heinrich Weber in Peckeloh aufmerksam gemacht, und zwar bereits in einer im Jahre 1868 veröffentlichten Denkschrift „Zur Meteorologie der Sonne.“[2]) In dem Maße nämlich, wie die Häufigkeit der Flecken geringer wird, nimmt auch die Bildung der Fackeln und Lichtprocesse mehr und mehr ab. Sobald aber das Minimum der Fleckenperiode da ist, beginnen die Lichtentwickelungen wieder, und zwar zuerst in den polaren Regionen. Es sind diese polaren Lichtentwickelungen als „die ersten Blüthen einer neu beginnenden Flecken-Periode“ zu betrachten. Weber machte diese Wahrnehmung zuerst 1866 und wie damals sah er auch voriges Jahr die Lichtentwickelung am

[1]) Astron. Nachr. Bd. 88, Nr. 2095; Bd. 89, Nr. 2118.
[2]) Wochenschr. für Astronomie ꝛc. Jahrg. 1868, S. 161.

Nordpol, nicht am südlichen Pole beginnen. Am 16. Mai erblickte er die ersten hellen Wellen gegen den Nordpol hin, und später sah er ähnliche Erscheinungen häufiger. Weber findet in dieser Thatsache einen neuen Hinweis auf den innigen Zusammenhang der Periode der Sonnenflecken mit jener der Nordlichter. [1])

Bei Gelegenheit der Mittheilung der oben angegebenen Relativzahlen macht übrigens Wolf darauf aufmerksam, daß nach der von ihm gegebenen Formel (Jahrg. XI dieses Jahrbuchs S. 27) den Relativzahlen r = 17,1 und 11,1 für Prag die Declinationsvariationen

$$v = 5'89 + 0'045. \ r = 6'66 \text{ und } 6'40$$

entsprechen, während die Beobachtungen die nahe damit übereinstimmenden Werthe 6'73 und 6'47 gegeben haben.

Die verhältnißmäßige Ruhe, welche um die Zeit der Fleckenminima in der Sonnenatmosphäre herrscht, giebt sich auch, wie Secchi gelegentlich seiner Mittheilung über die Beobachtungen der Protuberanzen im Jahre 1875 [2]) erwähnt, an diesen aus glühenden Gassäulen bestehenden Erscheinungen kund. Während im Jahre 1872 die oberen Theile bei den meisten Protuberanzen eine ausgesprochene Neigung nach den Polen zeigten, wie auch schon früher Spoerer erwähnt hat (vergl. dieses Jahrb. VIII, S. 51), hat diese Neigung seitdem abgenommen und Secchi fand im Jahr 1875 auffallend viele gerade Formen. Selbst ganz schlanke Wasserstoffsäulen, zum Theil als Linien von kaum einigen Secunden Breite erscheinend, stiegen bis zu 2 Minuten Höhe geradlinig empor, d. h. über 10 000 geogr. Meilen. Es ist das ein Zeichen, daß die polare Strömung, die sonst in den oberen Regionen herrscht, zur Zeit des Fleckenminimums aufhört.

Die mittlere heliographische Breite der Sonnenflecken hat Prof. Spoerer in Potsdam früher für eine elfjährige, ein Fleckenmaximum und Minimum umfassende Periode = $15\frac{1}{2}^0$ bestimmt. Im Jahre 1868 betrug sie 23^0; seitdem hat sie abgenommen bis auf 11^0 im Jahre 1875. [3]) Ungefähr ebenso groß, nämlich $10\frac{2}{3}^0$ war sie auch in den Jahren 1863 und

[1]) Wochenschrift f. Astron. Jahrg. 1876, S. 206.
[2]) Comptes rendus LXXXII, p. 719.
[3]) Astron. Nachr. Bd. 88, Nr. 2106.

1864, aber damals war die Fleckenzahl viel größer. Im Jahre 1866, in welchem die Fleckenzahl ungefähr mit der von 1875 übereinstimmte, war die mittlere Breite noch geringer, nämlich blos 9°.

Ueber die Beziehungen der Sonnenfleckenperiode zu meteorologischen Erscheinungen hat neuerdings Dr. F. G. Hahn sich in einem besonderen Schriftchen [1]) näher verbreitet.

Er betrachtet zunächst den Zusammenhang der Sonnenflecken mit der Luftwärme und findet, daß die Jahre anhaltender Winterkälte ziemlich gut mit den Fleckenmaximis übereinstimmen, während fast durchgängig eine geringere Anzahl von Kältepentaden auf die fleckenarmen Jahre fällt. Besonders interessant sind in dieser Hinsicht die Resultate der Beobachtungsreihen von Petersburg, Mitau, Berlin, Breslau, Peißenberg, Paris und London, während allerdings die von Jakutsk, Irkutsk Catharinenburg, Slatust, Stettin und dem Brocken dem widersprechen. Ferner trifft die große Mehrzahl der heißen Sommer auf die Jahre nach dem Flecken-Minimum, die größte Zahl der in auffälliger Weise kalten Sommer aber auf die Jahre nach dem Maximum. In der Zahl der heißen Tage während eines Sommers spiegelt sich die Periode noch deutlicher ab, als in der Länge der Kälteperioden oder der Zahl der Kältetage.

Demnächst werden Sonnenflecken und Luftströme verglichen und es wird zunächst das Wenige zusammengestellt, was sich bis jetzt über Spuren von Periodicität in den Windverhältnissen der gemäßigten Zone ermitteln ließ. Daran schließen sich dann eingehendere Erörterungen der Periodicität der tropischen Wirbelstürme, an deren zuerst von Meldrum behaupteten Zusammenhange mit der elfjährigen Sonnenfleckenperiode (s. dieses Jahrb. IX, S. 183 u. XI, S. 28) „gegenwärtig nicht mehr gezweifelt werden kann.“ Aus dem vom Verfasser beigebrachten Material glaubt derselbe den Schluß ziehen zu können: „Zu Zeiten großer Fleckenmenge auf der Sonne ist die Zahl der in China, dem indischen Ocean und Westindien vorkommenden Wirbelstürme (Cyklone) am größten, sowie ihre Intensität am bedeutendsten.“ Hahn weist hierbei auf einen Umstand hin, der

---

[1]) Ueber die Beziehungen ꝛc. Leipzig, Engelmann. 1877.

für die Erklärung dieses merkwürdigen Zusammenhanges vielleicht von Wichtigkeit werden kann. Nach Dove sind nämlich als Ursache der westindischen Wirbelstürme die Differenzen des Luftdruckes in der östlichen und westlichen Hemisphäre zu betrachten. Nach den Forschungen Hornstein's ist aber ein Zusammenhang mit einer größeren, 70 jährigen Sonnenfleckenperiode sehr wahrscheinlich geworden, und zwar so, daß die jährlichen Schwankungen des Luftdruckes zur Zeit des Maximums größer sind. Hahn vermuthet nun, daß vielleicht auch die Druckdifferenzen verschiedener Erdstriche zur Zeit des Maximums größer sind, als beim Minimum. Damit ließe sich dann das häufigere und intensivere Auftreten der seitlichen Strömungen von Afrika nach Westindien und damit das häufigere Auftreten der Cyklone, wenigstens was die große Periode anlangt, erklären.

Ferner betrachtet unser Verfasser die Hydrometeore und einige von ihnen abhängige Erscheinungen im Pflanzen- und Thierreich in ihren Beziehungen zur Fleckenperiode. Er zeigt, daß auch die Erscheinungen der Bewölkung, der Regenmenge, der Hagelfälle und des Gewitters theilweise recht auffällig mit der elfjährigen Periode correspondiren. Doch sind die Beziehungen der einzelnen Erscheinungen zur Fleckenperiode wieder sehr verschieden; während die Cirruswolken, die Sonnen- und Mondhöfe sich derselben auf das Engste anschließen, zeigt der Betrag der mittlern Bewölkung nur schwache Spuren einer solchen Correspondenz. Bei den Cirrusstreifen oder Polarbanden ist es besonders durch die Arbeiten von Weber in Peckeloh und Dr. Klein in Cöln, außer Zweifel gestellt, daß sie sowohl die jährliche als auch die elfjährige Periode mit den Nordlichtern, also — was die letztere Periode anlangt — auch mit den Sonnenflecken gemein haben. Für die Sonnen- und Mondhöfe hat Tromholdt in Horsens, Jütland, gezeigt [1]), daß ihre Häufigkeit im Allgemeinen der Häufigkeit der Sonnenflecken parallel geht. Eine ähnliche Uebereinstimmung hat Fritz zwischen den Minimis des Hagelfalles und denen der Sonnenflecken nachgewiesen. [2]) Was die jährliche Regenmenge betrifft, so haben bereits Meldrum,

[1]) Wochenschr. f. Astronomie 1874 Nr. 43.
[2]) Dies. 1875 Nr. 30.

Jelinek und Rud. Wolf [1]) gefunden, daß sie in fleckenreichen Jahren größer ist. In der Regel treten die Regenmaxima später ein als die Fleckenmaxima, während umgekehrt die Minima gern den Fleckenminimis vorausgehen. Bezüglich der Beobachtungsreihen, welche diesem Resulate widersprechen, erinnert der Verfasser an die Möglichkeit, daß die periodischen Erscheinungen im Gebiete der Luftströmungen vielleicht auch den Niederschlag, seine Menge und Vertheilung beeinflussen, so daß eine Gegend in fleckenreichen Jahren etwas regenreicher, eine andere gerade umgekehrt regenärmer ist. Die nun folgenden Untersuchungen über die Wasserstände einiger Flüsse und Seen und über die Verschiebung der Alpengletscher liefern nur unsichere Belege für den Zusammenhang dieser Erscheinungen mit der Fleckenperiode; die Jahre mit hohen Wasserständen fallen nicht genau mit Fleckenmaximis zusammen, wenn gleich in vielen Fällen die fleckenreichen Jahre durch hohe Wasserstände bezeichnet sind, am deutlichsten 1836—41. Ebensowenig läßt sich ein regelmäßiges Zusammenfallen fleckenarmer Jahre mit niedrigen Wasserständen aus der Vergleichung ableiten; doch springen immerhin die fleckenarmen Jahre 1766, 1822, 1832, 1857—58 aus der Reihe der übrigen Jahre durch sehr niedrige Zahlen hervor. Bezüglich der Ernteerträgnisse glaubt Hahn, daß die neutralen Jahre mit mittlerer Fleckenmenge die günstigsten sind, da in ihnen kalte und warme Witterung, Trockenheit und Regen in regelmäßiger, für die Pflanzen wohlthätiger Folge mit einander wechseln. Für das Gedeihen der Reben ist dagegen anhaltende Wärme und Trockenheit erforderlich. Gute Weinjahre sind daher in den Jahren am häufigsten, welche zunächst auf das Minimum folgen. Als besonders schlechte Weinjahre führt der Verfasser 1740, 1816 und 1860 auf, die den Flecken-Maximis 1738, 1816 und 1860 entsprechen. Bestätigung findet übrigens der Zusammenhang der Weinernten mit der Sonnenfleckenperiode durch den in manchen Gegenden herrschenden Glauben, daß die guten Weinjahre in Zwischenzeiten von etwa 10 Jahren auf einander folgen. Eine interessante Erscheinung im Thierreiche bieten die Heuschreckenschwärme, welche zeitweise aus ihrer orientalischen

[1]) Meldrum in den Proceedings of the Royal Soc. Vol. XXIV. Nr. 168; Jelinek in der Zeitschr. d. österreich. Ges. f. Meteorologie VIII, S. 81; Wolf in den Astron. Mittheilungen Nr. 34 u. 35.

Heimath hervorbrechen und Europa bis an den Atlantischen Ocean heimsuchen. Aus den Zahlenangaben, welche der Verfasser beibringt, erkennt man, daß das Erscheinen dieser Insecten ebenfalls an die Sonnenfleckenperiode gebunden erscheint, indem sie am häufigsten in der Nähe des Fleckenminimums, also in den warmen, ihrer Vermehrung günstigen Sommern auftreten, dann bis in die Nähe des Maximums, bisweilen noch darüber hinaus erscheinen, nachher aber einige Jahre aussetzen. Endlich gedenkt der Verfasser noch der Periodicität bei Gewittern und Blitzschlägen. Schon Klein hat in seiner Monographie über das Gewitter (Graz 1871) eine langjährige Periode dieser Erscheinung angenommen, ohne dabei der Sonnenfleckenperiode zu gedenken; neuerdings aber hat von Bezold in München mit Bestimmtheit ausgesprochen, daß Fleckenmaxima Gewitterminimis entsprechen und umgekehrt, daß also die beiden elektrischen Erscheinungen des Gewitters und Nordlichtes einander ergänzen, indem beim Minimum der Nordlichter, das auf das Fleckenminimum fällt (s. die Untersuchungen von Fritz in diesem Jahrb. IV, S. 181), die Gewitter häufig, beim Maximum aber sparsam auftreten. Nach Bezold traten Gewitterminima in den Jahren 1780, 1786 und 1837, 1843 auf, dazwischen noch 1813 und 1814. „Hier würde sich somit auch das vorletzte große Maximum der Fleckenperiode gut ausprägen.“ Bezold scheint indessen nicht nur die große 55 jährige, sondern auch die elfjährige Fleckenperiode mit der Zahl der Gewitter in Verbindung bringen zu wollen, für welchen Zusammenhang aber die dem Verfasser zu Gebote stehenden Beobachtungsreihen keine Andeutung geben. Bezold glaubt auch, daß sich in der Zahl der zündenden Blitze ein der Häufigkeit der Sonnenflecken entgegengesetzter Gang erkennen lasse. Er und unabhängig von ihm auch Gutwasser in Dresden (s. dieses Jahrb. VIII, S. 191) fanden, daß 1842 und 1843 eine besonders geringe Zahl von zündenden Blitzschlägen beobachtet wurden, daß aber von da bis zur Gegenwart die Zahl der Blitzschläge bedeutend gewachsen sei.

Zuletzt bespricht der Verfasser noch den Zusammenhang der Sonnenflecken mit dem Luftdruck. Prof. Hornstein in Prag hat zuerst aus Prager und Münchener Beobachtungen den Satz abgeleitet, daß die Größe der täglichen Barometerschwankungen in einer vieljährigen Periode steigt und fällt, deren Dauer un=

gefähr mit einer größeren Sonnenfleckenperiode von 70 Jahren übereinstimmt. Dieselbe Periode giebt sich auch kund in den jährlichen Schwankungen, das Maximum tritt gleichzeitig mit dem der Nordlichter und Sonnenflecken auf. Die elfjährige Periode der Sonnenflecken kommt beim Luftdruck nicht zur Erscheinung.

Rücksichtlich weiterer Einzelheiten müssen wir unsere Leser auf das interessante Buch selbst verweisen.

Strahlenbrechung in der Sonnenatmosphäre.[1] Wenn man die Aenderung der heliographischen Länge der Sonnenflecken der Zeit proportional setzt, so sind die beobachteten Längen in der Nähe des östlichen Sonnenrandes in der Regel größer, in der Nähe des Westrandes aber kleiner als die Rechnung giebt; in beiden Fällen wird der Fleck vom Sonnenrande entfernt. Diesen Umstand kann man auf doppelte Weise erklären: einmal durch die Annahme, daß der Fleck um ein gewisses Stück unter der Sonnenoberfläche vertieft liegt, sodann aber auch durch die Strahlenbrechung in der Sonnenatmosphäre. Spoerer hat nun aus 73 günstigen Fällen für die erste Annahme den Werth der Tiefenparallaxe, d. h. der Tiefe der Flecken = 2″04 (ungefähr gleich dem 480sten Theile des Sonnenhalbmessers) berechnet; für die zweite Annahme aber, welche er als allein zulässig betrachten möchte, ergiebt sich ihm der mittlere Brechungsexponent in der Sonnenatmosphäre $n = 1{,}00213$. Diese Resultate sind indessen nur als vorläufige zu betrachten, und Spoerer beabsichtigt, die Untersuchungen später auszudehnen und zu diesem Zwecke die dem Sonnrande nahen Oerter noch mit größerer Schärfe zu bestimmen, als es ihm bei seiner bisherigen Einrichtung möglich war.

Sonnenwärme. Der verstorbene Mathematiker Prof. Gräffe in Zürich hat die nachstehende, später von Prof. R. Wolf veröffentlichte Berechnung über die Quellen der Sonnenwärme angestellt.[2]

Nach Pouillet empfängt auf der Erde ein Quadrat-Meter Oberfläche bei senkrechter Strahlung in der Minute 17,632 Wärme-Einheiten von der Sonne, mithin stündlich 1058 und in einem Jahre 1058 . 24 . 365.

[1]) Astron. Nachr. Bd. 88, Nr. 2097.
[2]) Vierteljahrschr. der naturforsch. Gesellsch. in Zürich, Bd. XX, S. 352. Wochenschr. f. Astron. 1876, S. 201.

Die Innenfläche einer Kugel vom Radius $r = 20000000$ geogr. Meilen, in deren Mittelpunkte die Sonne steht, empfängt daher von dieser jährlich

$$4\,r^2\pi \,.\, 1058 \,.\, 24 \,.\, 365 \text{ W.-E.}$$

Rechnet man die Meile = 23661 Fuß rhein. und den Fuß rhein. = 0,31385 Meter, so ergiebt sich die Wärmemenge von

$$4\,(20000000 \,.\, 23661 \,.\, 0{,}31385)^2\pi \,.\, 1058 \,.\, 24 \,.\, 365 \text{ W.-E.}$$

Da nun eine Wärme-Einheit, in Arbeit umgesetzt, 424 Meter-Kilogramm gleich ist, beträgt die Arbeit, welche die Sonne in einem Jahre durch Ausstrahlung leistet,

$$M = 4\,(20000000 \,.\, 23661 \,.\, 0{,}31385)^2\pi \,.\, 1058 \,.\, 24 \,.\, 365 \,.\, 424 \text{ M.-K.},$$
$$\log. M = 33{,}03713.$$

Gräffe legt nun seiner weiteren Betrachtung die Vorstellung zu Grunde, daß diese Arbeit der Sonne ersetzt wird durch Meteormassen, die in dieselbe stürzen. Um aber von den dabei in Betracht kommenden Zahlen eine Vorstellung zu gewinnen, nimmt er an, daß eine Kugel ungefähr vom Halbmesser der Erde $r_1 = 6366197$ Meter und von derselben Dichte, also vom Gewicht eines Cubik-Meters = 5440 Kilogr., mit der Geschwindigkeit c in die Sonne stürzt. Diese Masse hat die lebendige Kraft

$$M^1 = {}^4/_3\, r^3\pi \,.\, 5440 \,.\, \frac{c^2}{2g} \text{ M.-K.},$$

wo g die Fallbeschleunigung = 9,8 Meter bezeichnet.

Unter Annahme der planetarischen Geschwindigkeit $c = 30000$ Meter erhält man

$$\log. M^1 = 32{,}43105 \text{ und } \frac{M}{M^1} = 4{,}0372.$$

Es müssen also alljährlich ungefähr 4 Kugeln von der Masse der Erde mit einer Geschwindigkeit von 30000 Metern in die Sonne stürzen, um die durch Strahlung verbrauchte Arbeit wieder zu ersetzen, und es würden unter diesen Umständen ungefähr 140 Jahre nöthig sein, um den scheinbaren Durchmesser der Sonne um eine Secunde zu vergrößern.

Die Annahme $C = 50000$ Meter giebt $\frac{M}{M^1} = 1{,}453$ und

eine Zeit von 387 Jahren zur Vergrößerung des Sonnendurchmessers um eine Secunde.

Indessen ist die der Rechnung zu Grunde liegende Angabe Pouillet's 1058 W.-E., zu klein; Althans giebt dafür 2264,9 W.-E. Eine genauere Bestimmung dieser Zahl, welche Gräffe beabsichtigte, ist nicht zur Ausführung gelangt.

Es scheint nach Gräffe's Ansicht soviel aus dieser Rechnung hervorzugehen, „daß entweder die Sonne auf andere Weise noch Arbeit empfängt, oder daß die Anhänger von Darwin nicht über Millionen von Jahren verfügen können, die die Sonne schon geschienen haben soll."

Ueber die Temperatur, die auf der Sonne herrscht, befinden wir uns zur Zeit noch sehr im Unsichern. Während Secchi als untere Grenze für diese Temperatur über 5 Millionen Grad Celsius findet, hat Pouillet nur 15—1800 ° berechnet, und ein ähnliches Resultat hat auch vor einigen Jahren E. Vicaire abgeleitet (s. dieses Jahrb. VIII, S. 60). Ein damit gut übereinstimmendes Ergebniß, nämlich beiläufig 1500 °, hat auch neuerdings J. Violle[1]) auf Grund von aktinometrischen Beobachtungen berechnet, die im August 1875 von ihm selbst auf dem Abhange und Gipfel des Montblanc und gleichzeitig von Margottet am Fuße desselben angestellt worden sind. Violle schließt aus seinen Rechnungen, daß die Temperatur an der Sonnenoberfläche 2—3000 ° nicht übersteigt. Die Uebereinstimmung des von ihn gewonnenen Zahlwerthes mit dem von Vicaire erklärt sich indessen dadurch, daß Beide das von Dulong und Petit bis zu 300 ° C. verificirte Wärmestrahlungsgesetz ihren Rechnungen zu Grunde gelegt haben mit der Annahme, daß dasselbe auch über diese Grenze hinaus giltig bleibe. Es ist deshalb dieser Uebereinstimmung kein zu großes Gewicht beizulegen.

Ueber die Wärmestrahlung der verschiedenen Theile der Sonnenoberfläche hat J. Ericsson eine Reihe von Beobachtungen angestellt[2],) aus denen sich ergeben hat, daß eine 1/5 der Sonnenscheibe umfassende ringförmige Partie am Rande der Sonne nur 2/3 der

---

[1]) Comptes rendus LXXXII, p. 662, 729, 866.
[2]) Nature XII, p. 517; XIII, p. 114, 224.

Wärme ausstrahlt, welche eine gleich große, centrale Partie liefert. Die Beobachtungen wurden in der Weise angestellt, daß einmal die Sonnenstrahlen durch eine kreisförmige, auf das Centrum der Sonne eingestellte Oeffnung, durchgingen, während das andere Mal die centralen Strahlen durch eine kreisförmige Platte abgehalten wurden, so daß nur die Randstrahlen wirken konnten. Die Platten, welche zur Abblendung der Sonnenstrahlen dienten, sowie das Aktinometer, durch welches die Wärmeintensität gemessen wurden, waren mit parallaktischer Bewegung versehen, so daß sie der Sonne folgten. Durch besondere Versuche wurde der Einfluß festgestellt, den die Beugung der Sonnenstrahlen an den Rändern der Platte auf die aktinometrischen Angaben ausübt. Sowohl der centrale Theil, als der ringförmige Randtheil umfaßte gerade 1/5 der Sonnenscheibe. Die Beobachtungen an beiden wurden gleichzeitig, und zwar Mittags vorgenommen; das Aktinometer wurde jedesmal 7 Minuten lang den Sonnenstrahlen ausgesetzt und am Ende der 4., 5., 6. und 7. Minute wurden die Ablesungen vorgenommen. Beispielsweise ergaben die Beobachtungen am 25. Aug. 1875

Min.	centraler Theil	Randtheil	Verhältniß
4	3,28	2,19	0,667
5	3,56	2,37	0,665
6	3,76	2,49	0,667
7	3,88	2,60	0,669.

Daraus folgt für das Verhältniß der Mittelwerth 0,667, der durch den Einfluß der Beugung auf 0,638 reducirt wird.

Auf ähnliche Weise maß Ericsson auch die Größe der Wärmestrahlung von gleich großen Zonen, parallel dem Aequator und dem Polardurchmesser. Es ließ sich für diese verschieden gelegenen Zonen kein Unterschied finden. Dagegen stellte sich ein solcher bei vergleichenden Beobachtungen in den beiden Polarregionen heraus; die vom Nordpol kommenden Strahlen zeigten eine merklich größere Energie als die vom Südpol ausgehenden. Den Grund dieser Erscheinung fand Ericsson in der größeren Zenithdistanz des Südpols; in Folge davon haben die vom Südpol der Sonne kommenden Strahlen einen längern Weg durch unsere Atmosphäre zurückzulegen und erleiden daher eine stärkere Absorption als die vom Nordpol kommenden.

Fixsterne und Nebelflecke.

Parallaxen. Nachstehend folgt eine der Zeitschrift „Nature“ entnommene Zusammenstellung derjenigen Fixstern-Parallaxen, welche am zuverlässigsten bestimmt sind. Ausgeschlossen sind dabei diejenigen, deren Werthe eine Zehntelbogensecunde nicht erreichen, mit alleiniger Ausnahme des Polarsternes, für dessen Parallaxe mehrere von einander unabhängige Bestimmungen nahezu gleiche Werthe ergeben haben. Nächst der Parallaxe ist auch noch die Entfernung von der Erde in Sonnenweiten (zu 20 Mill. geogr. Meil.) und in Lichtjahren angegeben, d. h. die Zeit, in welcher das Licht von dem betreffenden Fixsterne bis zu uns gelangt. Dabei ist für die Zeit, in welcher das Licht die mittlere Entfernung von der Sonne bis zur Erde zurücklegt, der Struve'sche Werth 8 Min. 17,78 Sec. angenommen worden. Außerdem enthält die Tafel noch die Größe der Fixsterne, bei Doppelsternen diejenige ihrer Componenten, ausgedrückt in den gewöhnlichen Größenklassen.

Name des Sternes.	Größe.	Parallaxe.	Entfernung in	
			Sonnenweiten	Lichtjahren.
α Centauri	1. u. 4.	0"928	222 300	3,5
61 Cygni	5½. u. 6.	0, 553	373 300	5,9
Lalande 21185	7½.	0, 501	411 700	6,5
β Centauri	1.	0, 470	439 100	6,9
μ Cassiopeiae	5½.	0, 342	603 100	9,5
Groombridge 34	8½.	0, 307	671 900	10,6
Capella	1.	0, 305	676 300	10,7
Lalande 21258	8½.	0, 271	761 400	12,0
Oeltzen 17415	8½.	0, 247	835 100	13,2
σ Draconis	5.	0, 246	838 500	13,2
Sirius	1.	0, 193	1069 000	16,9
α Lyrae	1.	0, 180	1146 000	18,0
70 Ophiuchi	4½.	0, 162	1273 000	20,1
η Cassiopeiae	4½. u. 7.	0, 154	1339 000	21,1
Procyon	1.	0, 123	1677 000	26,5
Groombridge 1830	6½.	0, 118	1748 000	27,6
Polaris	2.	0, 091	2267 000	35,7

Autoritäten. α Centauri: Mittel aus Henderson's, von Peters corrigirtem Werthe und dem von Moesta. — 61 Cygni:

Auwers' Mittel aus eigenen und O. Struve's Messungen. — Lalande 21185: Winnecke. — β Centauri Maclear. — μ Cassiopeiae: O. Struve. — Groombridge 34: Auwers. — Capella: O. Struve. — Lalande 21258: Krüger. — Oeltzen 17415: Krüger. — σ Draconis: Brünnow. — Sirius: Gyldén nach Beob. von Maclear am Cap d. G. H. — α Lyrae: Brünnow's Mittel. — 70 Ophiuchi: Krüger. — η Cassiopeiae: O. Struve. — Procyon: Auwers. — Groombridge 1830: Mittel aus den Bestimmungen von Brünnow, Schlüter, Wichmann u. O. Struve. — Polaris: Peters.

Veränderliche Sterne. Schmidt's neuer Stern im Schwan. Das Jahr 1876 hat uns die verhältnißmäßig seltene Erscheinung eines bis dahin nicht sichtbaren Sternes geboten. Am 24. November abends 5¾ Uhr bemerkte nämlich Julius Schmidt in Athen östlich vom Sterne ϱ im Schwan einen die Constellation störenden, früher von ihm nicht gesehenen Stern von auffallend goldgelber, fast röthlicher Farbe.[1]) Derselbe wurde nachher auch anderwärts beobachtet. Nach den Bestimmungen von E. Becker in Berlin ist seine Position für 1876, 0

Rectascension = 21 Std. 36 Min. 50,41 Sec.
Declination = + 42° 16′ 36″ 7.

Da Argelanders „Durchmusterung" an dieser Stelle keinen Fixstern angiebt, so ist der neue Stern früher jedenfalls noch unter der 9. Größe gewesen.

Die weitere Beobachtung ergab eine rasche Lichtabnahme. Schmidt fand seine Größe

Nov.	24	3	Dec.	1	5,2	Dec. 9	6,6
	25	3,1		2	5,4	10	6,5
	26	3,2		3	5,6	11	6,7
	27	3,2		4	5,8	12	6,7
	28	3,8		5	5,9	13	6,8
	29	4,7		7	6,3	14	6,9
	30	5		7	6,5	15	7,0

An den beiden letztgenannten Tages war der Stern nur noch mit großer Anstrengung mit bloßem Auge wahrnehmbar. Es ist hiernach dieser Fixstern, den Schmidt mit T Cygni bezeichnet, dem bloßen Auge 21 Tage lang sichtbar gewesen. Viel kleiner,

---

[1]) Astron. Nachr. Bd. 89, Nr. 2113, 2115, 2116, 2117.

nämlich nur 9 Tage, war die Dauer der Sichtbarkeit des Sternes T Coronae, der im Mai 1866 im Sternbilde der nördlichen Krone bis zu mehr als zweiter Größe aufloderte, um dann rasch an Helligkeit abzunehmen, bis er dem bloßen Auge verschwand. Vergl. dieses Jahrb. III, S. 23. Eine Vergleichung der Lichtcurven dieser beiden Sterne und des am 27. April 1848 von Hind aufgefundenen neuen Fixsternes hat Schmidt in No. 2115 der Astron. Nachr. gegeben.

Was nun das Licht des Sternes im Schwan anlangt, so fand Cornu in Paris am 4. Dec. in seinem Spectrum eine „Anzahl heller Linien, die sich von einer Art leuchtenden Hintergrundes abheben, der zwischen dem Grün und Indigo fast vollständig unterbrochen ist, so daß auf den ersten Blick das Spectrum in zwei Theile getrennt zu sein scheint.“ Cornu maß die Lage von acht Linien, die er, von der hellsten anfangend, nach der Reihenfolge ihrer Helligkeit mit α, β, γ, δ, ε, ζ, η, Θ bezeichnet, und fand deren Wellenlängen in Milliontel-Millim.

$\alpha = 661$ $\zeta = 500$
$\delta = 588$ $\eta = 483$
$\gamma = 531$ $\Theta = 451$
$\beta = 517$ $\varepsilon = 435$

Die Linien α, η und ε sind identisch mit den Wasserstofflinien C = 656, F = 486 und 434; die kleine scheinbare Verschiebung ist zu erklären durch die Schiefe des Spaltes, welche die Zahlen etwas vergrößert, und durch die Ungenauigkeit der Messung so schwacher Linien. Die Linie δ fällt mit der Natriumlinie D = 589 und β mit der dreifachen Magnesiumlinie b zusammen. Am auffälligsten aber findet Cornu die Coincidenz der im Spectrum des Sternes sehr hell auftretenden Linie γ mit der grünen Linie von der Wellenlänge 532 im Spectrum des Corona und der Photosphäre der Sonne. Da die schwache Bande Θ gleichfalls einer Bande der Chromosphäre von der Wellenlänge 447 zu entsprechen scheint, so muthmaßt Cornu, daß vielleicht auch δ nicht der Natriumlinie D, sondern der Chromosphärenlinie 587 entspricht. Ist dies richtig, so würden die hellen Linien des Spectrums des Sternes ausschließlich mit den hellsten und am häufigsten auftretenden Linien der Chromosphäre übereinstimmen. Nach der Zusammstellung von Young (Philos. Mag. 1871 nov.) treten nämlich in der Chromosphäre hauptsächlich folgende helle Linien auf:

Wellenlänge:	656 C	587	532	517 b	486 F	447	434	410
Häufigkeit:	100	100	75	15	100	75	100	100

bei allen andern ist die Häufigkeit des Auftretens unter 10. Nun sind aber von Cornu alle diese Linien mit Ausnahme der letzten, 410, die dem Wasserstoff angehört, beobachtet worden; auch diese Linie glaubt er wahrgenommen zu haben, aber ohne ihre Position messen zu können. Es scheint hiernach das Licht des Sternes genau die Zusammsetzung zu besitzen, wie die Hülle der Sonne, welche Chromosphäre genannt wird.[1])

H. Vogel in Potsdam beobachtete den Stern spectroskopisch zuerst am 5. Dec. Er nennt das Spectrum eines der interessantesten, das er kennt; ein Farbenband, durchzogen von zahlreichen dunkeln Banden, in dem mehrere helle Linien sichtbar waren.[2]) Unter den hellen Linien war besonders auffallend eine im äußersten Roth, die nachher, am 8. Dec., als mit der rothen Wasserstofflinie C identisch erkannt wurde. Am 8. Dec. bestimmte Vogel auch noch die Lage folgender Linien:

Wellenlänge	
587—589	helle Linie
569—570	helle Streifen, möglicherweise helle Linien
526—528 E	
513—514	
507—509	
497—499	
485—486 F	helle Linie.

Die doppelten Zahlen sollen die Grenzen andeuten, innerhalb deren die Wellenlinien liegen. Außer den Wasserstofflinien C und F vermuthet Vogel auch $D_3 = 487,5$ hell im Spectrum des Sternes. Die Magnesiumlinie b konnte er nicht hell erblicken, wohl aber hat er einen hellen Streifen, etwas brechbarer als b wiederholt gemessen, „der möglicherweise mit einer hellen Linie, die unter besonderen Umständen als hellste Linie im Spectrum von Kohlenwasserstoffen auftritt, identisch ist.“ Zuweilen schien ihm auch noch eine Linie im Violett aufzuleuchten, „wahrscheinlich die 3. Wasserstofflinie in der Nähe von G“, Cornu's Linie ε.

Vogel findet überhaupt das Spectrum gänzlich abweichend von dem der meisten rothen Sterne und erinnert dabei daran, daß im Sternbilde des Schwanes sich noch drei Sterne be=

[1]) Comptes rendus LXXXIII, p. 1172.
[2]) Astron. Nachr. Bd. 89, Nr. 2115.

finden, deren Spectra einzig in ihrer Art sind", nämlich die drei im Jahre 1867 von Wolf und Rayet aufgefundenen und später von Vogel genauer untersuchten Sterne, No. 4001, 4013 und 3956 der „Bonner Durchmusterung" (s. dieses Jahrb. VI, S. 47; XI, S. 70).

Ueber den neuen Stern von 1866, T Coronae, hat Schmidt neuerdings noch einige weitere Beobachtungen veröffentlicht.[1]) Nachdem dieser Stern gegen den 21. Mai 1866 dem bloßen Auge verschwunden war, fand er wenig Beachtung mehr. Schönfeld, damals in Mannheim, beobachtete ihn indessen noch weiter und bemerkte im Herbste 1866, daß seine Helligkeit nach der ursprünglichen Abnahme wieder beträchtlich gestiegen sei. Er verfolgte dann die Intensitätsänderungen noch mehrere Jahre und fand die Maxima

1866	Oct. 16,	Helligkeit	7,8	Größe
1867	Juni 2,	„	8,6	„
1868	März 25,	„	8,6	„
1871	Oct. 13,	„	9,0	„

Auch Julius Schmidt hat den Stern in den 11 Jahren 1866—76 an mindestens 700 Tagen mehr oder minder sorgfältig beobachtet nnd hat durch diese Beobachtungen die Ueberzeugung gewonnen

1. von einer allgemeinen sehr langsamen Abnahme des Lichtes seit October 1866;

2. von der zuerst von Schönfeld entdeckten Thatsache, daß in den 11 Jahren eine periodische Veränderlichkeit stattfand;

3. daß größere und auffallende Aenderungen in den längern Zeiträumen, in denen er den Stern nicht sah, nicht wahrscheinlich seien.

Die Dauer der Periode, in der die Veränderungen stattfinden, scheint nicht constant zu sein. Als Mittel während der Abnahme des Sternes in seiner nur teleskopischen Erscheinung findet Schmidt $P = 93{,}7 \pm 2{,}4$ Tage. Zwischen 1866 Oct. 17 und 1867 Mai 22 vermuthet er zwei Perioden von 107,5 Tg. Die Farbe war zu keiner Zeit auffällig, weißgelb.

Veränderliche in der südlichen Krone.[2]) Eine interessante Verbindung eines Nebels mit zwei veränderlichen

[1]) Astron. Nachr. Bd. 89, No. 2118.
[2]) Dies. Nr. 2106.

Sternen hat Julius Schmidt in der Nähe des großen Sternhaufens H 3770 in der südlichen Krone aufgefunden. Schon im October 1860 ward erkannt und durch 16 Jahre bestätigt, daß die hellen Sterne A und B in starkem Nebel liegen, den John Herschel in seinen Capbeobachtungen nicht angegeben hat. Im Jahre 1866 wurde dann bemerkt, daß ein Stern 11. bis 12. Größe Z südwestlich von A in einer Periode von 6 Tagen veränderlich ist. Südöstlich von A fand Schmidt 1861 einen in Herschels Capkatalog fehlenden kleinen elliptischen Nebel, an dessen Westecke sich ein Stern ux befindet, dessen Licht, wie im Jahre 1866 erkannt wurde, in etwa einem Monat von der 11. Größe bis zur Unsichtbarkeit abnimmt. An der Ostecke desselben Nebels wurde im Laufe der letzten zehn Jahre gelegentlich ein sehr feiner Punkt sichtbar, von dem anfangs unentschieden blieb, ob es eine Verdichtnng des Nebels oder ein Stern unter 13. Größe sei. Dieser Punkt, jetzt von Schmidt ux' genannt, erschien nun im Juli und August 1876 als Stern 11 Größe, während ux entweder unsichtbar oder nur 13. bis 14. Größe war. Am 6. und 9. Sept. waren beide Sterne neben einander sichtbar, ux zu- und ux' abnehmend. Schmidt giebt für diese Objecte folgende vorläufige Positionen für 1865,0:

			Rektascension				Declination		
Veränderl.	11. Gr.	Z	18 St.	52 Min.	3,5 Sec.	—	37°	8'	1"
Im Nebel	6,7 „	A	18 „	52 „	32,2 „	—	37	4	31
	8,9 „	B	18 „	52 „	34,3 „	—	37	3	39
Veränderl.	11. „	ux	18 „	52 „	47,0 „	—	37	8	20
„	11. „	ux'	18 „	52 „	51,9 „	—	37	9	5
Kleiner Nebel, Mitte			18 „	52 „	49,5 „	—	37	8	42.

Schmidt hat weiter noch eine Reihe Beobachtungen veränderlicher Sterne in Athen im Jahre 1876 veröffentlicht.[1])

Bei δ Librae wurde das Minimum der Lichtintensität an sieben Abenden mehr oder minder sicher beobachtet und ergaben sich die Mittelwerthe

April	13	12 Uhr	0 Min.	Mai	4	10 Uhr	41 Min.
	20	11 „	43 „		11	9 „	50 „
	27	11 „	7,5 „		18	9 „	39,5 „
					25	9 „	28

Nach Schönfeld's Katalog ist der Stern von 4,9 bis 6,1 Größe veränderlich in der Periode von 2 Tg. 7 St. 51 Min. 20 Sec.

[1]) Astron. Nachr. Bd. 88, No. 2103.

Von R Hydrae wurde das Maximum April 12,5 beobachtet. Der Stern war vom 1. März bis 12. Juni dem bloßen Auge sichtbar. Nach Schönfeld's Kat.: Periode 469,3363 — 0,44351 Tg., Max. 4,0—5,5, Minim. 10? Gr.

R Leonis zeigte ein Hauptmaximum Mai 7,7, auf die Zeit des größten Lichtes folgte dann sehr bestimmt ein secundäres Minimum Mai 21,7, dann ein zweites Maximum Juni 1,7. Nach Schönfeld's Kat.: Periode 312,6 Tg. Max. 5,2—6,4, Minim. 9,4—10. Größe.

R Leporis: Maximum zweifelhaft März 10; die Vergleichung des rothen, seinem Maximum nahen Sternes bei hellem Mondlicht mit seinen weißen Nachbarn war schwierig. Nach Schönfeld's Kat.: Periode 437,8 Tg., Max. 6,7, Minim. 8,5? Gr.

R Virginis: Maximum April 23,5, nie dem bloßen Auge sichtbar. Nach Schönfeld's Kat.: Periode 251 Tg., Max. 8,0—9,0, Min. unter 13. Gr.

S Serpentis: Maximum Februar 29,2; einen Monat nach dem größten Lichte war die Verzögerung der Abnahme auffällig, ohne aber ein eigentliches Minimum anzugeben.

R Bootis: Maximum März 6,1; gegen 25. März war das Mittel einer merklichen Verzögerung des Lichtes, nach dem 10. April erfolgte die Lichtabnahme sehr rasch, im Juli war der Stern nicht mehr sichtbar. Nach Schönfeld's Kat.: Periode 223 Tg., Max. 5,9—7,5, Minim. 11,3—12,2 Gr.

S Bootis: Maximum unsicher 1875 December 25. Nach Schönfeld's Kat.: Periode 272,4 Tg., Max. 8,1—8,5, Minim. 13,2 Gr.

Mira Ceti: Maximum 1876 Febr. 3,7. Nach Schönfeld's Kat.: Periode 331,3363 Tg., Max. 1,7—5,0, Minim. 8—9 Größe.

Algol (β Persei): Minimum Jan. 2 6 Uhr 56,7 Min., Jan. 19, 11 Uhr 19 Min., März 5, 8 Uhr 46,1 Min. mittl. Athener Zeit. Nach Schönfeld's Kat.: Periode 2 Tg. 20 St. 48 Min. 53,67 Sec., Max. 2,2, Min. 3,7 Größe.

Periodischer Farbenwechsel von α Ursae majoris. Bereits von zehn Jahren hat Dr. Herm. J. Klein in Cöln darauf aufmerksam gemacht, daß nach seinen Beobachtungen der Sterne α im Großen Bären oder Dubbeh einen periodischen Farbenwechsel zwischen intensiv feuerroth und röthlich gelb oder

gelb besitzt.[1]) Die ersten Beobachtungsreihen ergaben die Dauer der Periode zu etwa 5 Wochen, fortgesetzte Untersuchungen führten auf eine mittlere Periode von nur um ein Paar Tage geringerer Dauer. Die Richtigkeit dieser Wahrnehmung ist nun im vorigen Jahre von Heinrich Weber in Peckeloh bestätigt worden [2]), der den Stern vom 22. August an mit einem Steinheil'schen achromatischen Fernrohr von $2^2/_3$ Zoll Oeffnung und $3^1/_2$ Fuß Brennweite bei 90facher Vergrößerung beobachtet hat. Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich, daß der Stern in ungefähr 33 Tagen seine Farbe zwischen tief feuerroth und weißgelb mit großer Regelmäßigkeit ändert. Am kürzesten ist die Dauer des rothen Lichtes, dessen Epochen Weber auf 1876 Sept. 5, Oct. 10, Nov. 14, Dec. 21, 1877 Jan. 16, März 23 setzt.

Nebelflecke. — Stephan hat in der letzten Zeit in den Comptes rendus der Pariser Akademie mehrere Verzeichnisse von Nebelflecken, meist von außerordentlicher Kleinheit, die auf der Sternwarte in Marseille mit dem Foucault'schen Spiegelteleskop von 0,80 Meter Oeffnung entdeckt worden sind, veröffentlicht. Die Gesammtzahl dieser Nebel beträgt 185; 125 derselben enthält die von Dreyer in Birr-Castle besorgte vollständige Ausgabe des Katalogs von J. F. Herschel.

Julius Schmidt hat auf eine Anzahl (10) von ihm beobachteter kleiner Nebel aufmerksam gemacht, die in dem Herschel'schen Capkataloge fehlen.[3])

---

[1]) Astron. Nachr. Bd. 70 u. 73.
[2]) Dies. Bd. 88, Nr. 2111, Bd. 89, Nr. 2127.
[3]) Dies. Bd. 88, Nr. 2097.

II.

Physik und Meteorologie.

Akustik.

Grenzen der Tonwahrnehmung.

Einen neuen Versuch, die Grenzen der Tonwahrnehmung nach ihren verschiedenen Richtungen zu ermitteln, hat Prof. W. Preyer in Jena unternommen.[1] Es hat sich dabei gezeigt, „daß die vorhandenen Angaben über die Schwingungszahlen tiefster Töne ungenau sind, indem einfache oder pendelartige Schwingungen von geringerer Frequenz, als man in der neuesten Zeit annimmt, bei gehöriger Stärke milde summende Töne geben, welche in der Empfindung tiefer sind, als die bisherigen vermeintlichen tiefsten Töne." Auch ergab sich, „daß man noch Töne der achtgestrichenen Octave nicht allein wahrnehmen, sondern auch von einander unterscheiden kann." Ferner hat Preyer nachgewiesen, „daß das Vermögen, kleine Tonhöhenunterschiede zu erkennen, viel weiter reicht, als man bis jetzt glaubte", und endlich hat er darzulegen versucht, „daß die Empfindung der Stille eine wahre positive Empfindung und ebenso verschieden ist von dem Nichthören, wie das Schwarzsehen im Dunkeln vom Nichtsehen mit dem blinden Fleck."

Die tiefsten Töne. Sauveur fand als tiefsten Ton, den er noch hören konnte, den einer Orgelpfeife von 40 Fuß Länge, welchem er, auf unsichere Grundlagen hin, 12½ Schwin-

---

[1] Physiologische Abhandlungen herausgegeben von W. Preyer I. Reihe, 1. Heft. Jena 1876.

gungen in der Secunde beilegte. Chladni zählte die sichtbaren Schwingungen einer gespannten Saite, die er allmälig verkürzte, so daß sie erst 2, dann 4, dann 8, dann 16 Schwingungen machte, und bemerkt erst bei ungefähr 16 Schwingungen, eine Wirkung auf das Gehör. Es ist indessen möglich, daß unter 16 Schwingungen nur wegen zu geringer Intensität keine Tonempfindung erregt wurde; auch weiß man nicht, ob die wahrgenommene Empfindung dem Grundtone 16 zukommt. Der letztere Einwand ist auch gegen die Bestimmung von Biot zu erheben, der ebenfalls 16 Schwingungen als Grenze annimmt. Wollaston dagegen wollte für ein gesundes Ohr überhaupt keine bestimmte untere Tongrenze zulassen; beim allmäligen Abnehmen der Schwingungszahl, meinte er, könne man selbst bei der größten Sorgfalt nicht leicht den Punkt bezeichnen, wo man anhalten müsse, um noch einen musikalischen Effect zu haben. Man höre noch die schwingenden Bewegungen, nachdem sie ein bloßes Zittern geworden, daß man sie durch Tasten wahrnehmen und fast zählen kann. Doch ist auch hier fraglich, ob wirklich die langsamen Schwingungen und nicht vielmehr Obertöne oder Nebengeräusche gehört wurden. Letzteres war, wie Helmholtz dargethan hat, sicher der Fall bei den Versuchen, die Savart mit seinem Zahnrade und einem rotirenden Stabe anstellte, aus denen er schloß, daß noch 7 bis 8 Schwingungen als Ton gehört werden. Savart kam übrigens bei anderen Versuchen auch selbst zu dem Ergebniß, daß der Toncharakter erst bei einer größeren Zahl von Schlägen beginnt. Erst Helmholtz machte sehr tiefe Töne ohne Obertöne hörbar, nachdem er vorher mittels der Doppelsirene gezeigt hatte, daß Luftbewegungen, deren Form nicht die der pendelartigen Schwingungen ist, starke Empfindungen von Tönen hervorrufen können, deren Schwingungszahl 2 oder 3 mal größer ist als die Zahl der Luftstöße, ohne daß der Grundton durchgehört wird. Zur Auffindung der untern Tongrenze sind nur pendelartige Schwingungen, Töne ohne alle Obertöne, und zugleich sehr starke Luftbewegungen brauchbar, also nicht die Klänge der Orgelpfeifen. Auch die Versuche von Helmholtz, welcher Saiten mit Metallstücken belastete, so daß sie nur hohe unharmonische, mit dem Grundtone nicht zu verwechselnde Obertöne gaben, findet Preyer nicht einwandfrei, daher er auch das Ergebniß, daß bei etwa 30 Schwingungen die Tonempfindung

beginne, aber erst bei etwa 40 die Töne eine bestimmte musikalische Höhe bekommen, nicht als durch diese Versuche bewiesen anerkennt. Dagegen erscheinen ihm die später von Helmholtz an zwei großen König'schen Stimmgabeln angestellten Versuche sehr werthvoll. Durch die an den Zinken verschiebbaren Laufgewichte war die Schwingungszahl der einen Gabel zwischen 24 und 35, die der andern zwischen 35 und 61 veränderlich, und die Schwingungen hatten eine Weite bis zu 9 Mm. Helmholtz stellte dabei fest, daß bei 30 noch deutlich ein schwacher dröhnender Ton, bei 28 kaum noch eine Spur gehört wurde. Den tiefen Gabelton 28 hörte auch O. Wolf, der ihn in seiner Schrift „Sprache u. Ohr" (Braunschw. 1871) für die untere Grenze der Tonempfindung erklärt. Dieser Ansicht gegenüber hebt indessen Preyer hervor, daß die angegebenen Versuche den Einwand nicht beseitigen, man höre eine geringere Anzahl Oscillationen als 28 nur wegen ihrer zu geringen Amplitude nicht; im Gegentheil erhalte dieser Einwand dadurch eine starke Stütze, daß die tiefsten Gabeltöne um so leiser werden, je tiefer sie sind. Dagegen muß die Schwingungszahl des tiefsten wahrnehmbaren Tones jedenfalls mehr als 8 betragen, „weil man einen Ton oder auch einen Knall, einen Schlag mehr als achtmal durch Anschlagen mit den Fingern hervorrufen kann, ohne daß eine Verschmelzung der Eindrücke sich geltend macht."

Zur genauen Bestimmung des Grenzwerthes hält Preyer große Stimmgabeln nicht für geeignet, trotzdem er mittels derselben sich überzeugt hat, „daß auch unterhalb 28 bei höchster Spannung der Aufmerksamkeit und völlig lautloser Umgebung noch ein sehr leiser Brummton gehört werden kann; aber über 24 hinaus reichen bis jetzt die Stimmgabeln nicht." Preyer bedient sich nun zu dem genannten Zwecke einer Reihe von Metallzungen, von Appunn in Hanau hergestellt, welche genau den ganzen Schwingungszahlen 8 bis 40 entsprechen. Diese Zungen stehen aufrecht in einem mit Glaswänden versehenen Kasten, so daß man die Schwingungen beobachten kann, und werden mittels eines sehr starken Blasebalges erregt. Die Anordnung des ganzen Apparates, den Preyer Grundtöne-Apparat nennt, ist der des Appunn'schen Obertöne-Apparates (vergl. dieses Jahrb. V, S. 90) ähnlich. In den Tönen dieser Zungen läßt sich, wenn die Schwingungszahl über 32 liegt,

trotz der zahlreichen und starken Obertöne, die dem Tone einen rauhen, dröhnenden Charakter geben, der Grundton deutlich wahrnehmen. „Anders unterhalb 26. Hier hört auch der Aufmerksamste und Geübteste schwerlich ohne Weiteres im Klange den Grundton durch. Läßt man aber die Zunge ausklingen und legt man die Ohrmuschel im Augenblicke, da alles Dröhnen erlischt, fest an die Holzwand des Kastens, so hört man mit Leichtigkeit vollkommen deutlich einen eigenthümlichen ganz tiefen summenden Ton, der nach und nach an Intensität abnimmt, bis er plötzlich verschwindet, dann nämlich, wenn die pendelnde Zunge schwächer schwingt und nahezu wieder in ihre Gleichgewichtslage zurückgekehrt ist." Daß diese Empfindung wirklich durch die Schwingungen des Grundtones hervorgerufen wird, geht daraus hervor, daß der Ton völlig übereinstimmt mit dem gleich hohen der großen Stimmgabeln und daß er außerdem tiefer ist als irgend ein Oberton in dem Klange war, ehe er erlosch. Unter 24 wird dieser Grundton sehr schwach, obwol die Amplitude der einzelnen Schwingungen mit der Zunahme ihrer Dauer sehr bedeutend zunimmt. Preyer hört nun in dem Augenblicke, wo der Klang mit dem Grundton 20 nicht mehr dröhnt, beim Anlegen des Ohres einen milden, eigenthümlich summenden Ton laut und deutlich, während er unter denselben Verhältnissen bei 14 gar nichts hörte. Dieses Nichtshören bei Schwingungszahlen unter 14 wurde auch von allen Anderen, die Preyer prüfte, angegeben. „Man fühlt wohl die Intermittenzen als Erschütterungen der Ohrmuschel, man sieht die Schwingungen, aber man hört sie nicht. Das Einzige, was gehört wird, ist die acht- bis vierzehnmalige Wiederkehr des durch das Vorbeistreichen der Luft verursachten Geräusches, ein Hauchen, aber nicht die geringste Tonempfindung tritt auf. Ueber 14 ist das Hauchen gleichfalls vorhanden, aber daneben fängt schon eine dumpfe Tonempfindung an merklich zu werden." Bei größerer Schwingungszahl wird die Dauer des Nachschwingens (ohne Obertöne) rasch sehr kurz, schon bei 40 wird nach dem Erlöschen der Obertöne kaum noch ein Ton gehört.

Eine bestimmte, für alle Ohren gleiche Tongrenze läßt sich nach Preyer nicht angeben, diese Grenze ist vielmehr für verschiedene Personen verschieden. Für sich selbst giebt Preyer die Schwingungszahl 15 als untere Grenze der Tonempfindung an

und glaubt, daß die meisten Normalhörigen dieselbe zwischen 14 und 24 verlegen werden.

Die höchsten Töne. Die älteren Angaben über die Schwingungszahlen der höchsten Töne gehen weit auseinander: Sauveur nahm 6400, Chladni etwa 8192 (c^{IV}), Biot die gleiche Zahl an, Wollaston fand für sich selbst die Grenze zwischen 20 und 25000 Schwingungen, machte aber schon auf große individuelle Verschiedenheiten bezüglich der obern Tongrenze aufmerksam. Savart erzeugte mittels eines Zahnrades, dessen Zähne an eine Karte anschlugen, deutlich hörbare Töne von etwa 24000 Schwingungen, Glas- und Stahlstäbe gaben ihm Töne von 15 bis 16000 Schwingungen. Despretz ging mittels kleiner Stimmgabeln bis zum d^{VIII} mit 36864 Schwingungen, darüber hinaus ließ sich durch Verkürzung der Gabeln kein Ton erreichen. So hohe Töne wie d^{VIII} hat seitdem Niemand wieder wahrnehmbar machen können. An der großen Appunn'schen Sirene, einer kreisrunden Zinkplatte, an deren Peripherie 1024 Löcher gebohrt sind und die, während sie schnell rotirt, angeblasen wird, hört Preyer bei etwa 24000 Unterbrechungen des Luftstromes in der Secunde neben dem Reibungsgeräusch der Luft bei großer Aufmerksamkeit einen ganz leisen sehr hohen Ton, während viele blos das Blasen hören. Bei geringerer Löcherzahl werden Töne von mehr als 16000 Schwingungen noch völlig deutlich gehört und sind nicht unangenehm. Bei Prüfung der bekannten Stahlstäbe von Rudolph König in Paris dagegen ergaben sich schon von 10240 Schwingungen an unangenehme, schneidende Töne, der Stab Nr. 8 ($mi_9 = e^{VII}$, 20480 Schwingungen) gab einen sehr leisen, kurzen hohen Ton, Nr. 9 ($sol_9 = g^{VII}$, 24576 Schw.) gab keinen deutlichen Ton, nur ein Klirren, endlich Nr. 10 ($ut_{10} = c^{VIII}$, 32768 Schw.) gab keine Tonempfindung, das Ohr wurde aber angegriffen.

Weiter als mit den Stäben, deren Töne nicht laut genug sind, kommt man mit den kleinsten Stimmgabeln, wie solche von Appunn angefertigt worden sind. Derselbe ging von der Ansicht aus, daß es zur Unterscheidung der höchsten Töne zweckmäßig sei, eine Tonleiter von einem musikalisch wohl vernehmbaren Tone an zu construiren und stellte daher eine aus 31 Stimmgabeln bestehende C-Durtonleiter durch 4½ Octaven von $c^{IV} = 2048$ bis $e^{VIII} = 40960$ Schwingungen her; die letzte

Gabel ist 13 Mm. lang, 14 breit, und ihre Zinken sind 3 Mm. dick. Preyer und mehrere Andere haben alle 31 Töne oft gehört und, wenn sie vom c^{IV} der Reihe nach erklangen, deutlich erkannt, daß sie bis zum e^{VIII} immer höher werden. Die Töne der 7 und 8 achtgestrichenen Octave sind in der Nähe sehr schmerzhaft; sie erregen das Gefühl, „wie wenn in das Ohr mit einer sehr feinen Nadel gestochen würde." Auch andere unangenehme Empfindungen veranlassen sie Manchen in der Nähe. „Ein Hörer meinte ein Gefühl zu haben, wie wenn ihm beiderseits ein Bindfaden durch die Wangen am Unterkiefer von den Ohren zum Kinn gezogen würde; ein anderer fand schon e^{VII}, das vielen älteren Personen unhörbar ist, sehr leise und das Gehörte identisch mit dem Geräusch, welches er wahrnimmt, wenn man mit der Hand durch Hafer fährt." Bei Preyer selbst, als er zum ersten Male die höchsten Töne von e^{VII} an hörte, entstand ein Gefühl im Kopfe, „wie wenn von beiden Ohren bis in die Mitte, etwas nach oben, eine sehr dünne Schnur oder ein Draht gezogen würde." In 6 Meter Entfernung fehlen diese lästigen Nebenwirkungen gänzlich.

Durch Appunn's Bemühungen ist also die von Despretz auf d^{VIII} bestimmte obere Grenze der Tonempfindung um einen ganzen Ton hinaufgerückt worden. Im Allgemeinen ist diese Grenze für verschiedene Individuen sehr verschieden. „Für Intensitätsunterschiede und Tonhöhen innerhalb des Gebietes der Musik normal empfindliche Ohren erweisen sich unempfindlich oder taub für Töne von 16000, von 12000 und weniger Schwingungen, während andere bei 20000 bis über 40000 lebhaften Schmerz empfinden und eine deutliche Tonempfindung haben." Die Stimmgabeln noch kleiner herzustellen, so daß sie mehr als 40960 Schwingungen machen, dürfte sehr schwierig sein.

Unterschiedsempfindlichkeit für Tonhöhen. E. H. Weber hat in der Abhandlung über den Tastsinn und das Gemeingefühl (Wagner's Handwörterb. d. Physiologie. Bd. III, S. 560) den Satz ausgesprochen: „Bei der Vergleichung der Höhe zweier Töne kommt nichts darauf an, ob beide Töne um 7 Tonstufen höher sind oder tiefer, wenn sie nur nicht an dem Ende der Tonreihe liegen, wo dann die genaue Unterscheidung kleiner Tonunterschiede schwieriger wird. Es kommt daher auch nicht auf die Zahl der Schwingungen an, die

der eine Ton mehr hat als der andere, sondern auf das Verhältniß der Zahl der Schwingungen der beiden Töne, die wir vergleichen."

Die Untersuchungen Preyer's haben dargethan, daß dieser Satz unrichtig ist.

Der Tondifferenz-Apparat, den ihm Appunn für diese Untersuchungen baute, enthält eine fein abgestufte Reihe von Metallzungen, die in einem Kasten horizontal befestigt sind und folgende Schwingungszahlen haben:

500 ;	500,1;	500,2;	500,3;	500,4;	500,5;	500,6;
500,7;	500,8;	500,9;	501 ;	504 ;	508 ;	512 ;
1000 ;	1000,2;	1000,4;	1000,6;	1000,8;	1001 ;	1008 ;
1016 ;	1024 ;	2048 ;	4096.			

Was nun die mit den angestellten Versuchen gewonnenen Resultate anlangt, „so steht zunächst fest, daß Niemand $^1/_{10}$ Schwingung Unterschied erkennt, auch $^1/_5$ Schwingung wird weder bei 500 noch 1000 sicher erkannt, sondern 1000 und 1000,2 oder 1000,8 und 1001 werden ebenso für identisch gehalten wie 500 und 500,2 oder 500,6 und 500,8 u. s. w." Wenn bei solchen Tonpaaren gleichwohl ein Unterschied bemerkt wird, was bisweilen vorkommt, so bezieht er sich immer auf etwas Nebensächliches, namentlich auf die Dauer der Töne. Es kommt bei Ermittelung des Grenzwerthes darauf an zu wissen, „bei welcher Differenz der aufmerksam Hörende jedesmal richtig die zwei Töne als verschieden empfindet. Bei $^3/_{10}$ und $^4/_{10}$ Schwingung auf 500 ist dieses für die Geübtesten bereits der Fall. Bei höchster Spannung der Aufmerksamkeit, nach einem ruhigen Schlafe und in lautloser Ruhe erkennt der sehr Geübte jedesmal richtig, ob zweimal derselbe Ton angegeben wird, oder ob diese Differenz in der Höhe beider da war. So werden constant für verschieden erklärt 500 und 500,4; 500,1 und 500,5; 500,6 und 500,9; dagegen jedesmal bei kleinerer Differenz oder der Differenz Null entweder geäußert: „Die beiden Töne sind gleich," oder „Ich bin zweifelhaft, ob sie verschieden sind." Eine solche Feinheit des Unterscheidungsvermögens ist nur Wenigen, nämlich nur denen, welche sich viel mit Tönen beschäftigen: Violinspielern, Verfertigern akustischer und musikalischer Instrumente und Stimmern, eigen, aber auch bei einem Kliniker, der im Auscultiren und Percutiren sehr geübt ist, und bei einem

Linguisten, welcher dialektische Unterschiede in der Aussprache ungemein scharf zu beobachten gewohnt ist" fand Preyer diese Sicherheit des Urtheils, nicht bei Clavierspielern. Dieselbe läßt sich aber in wenig Wochen erwerben von Solchen, welche scharf zu beobachten und ihre Aufmerksamkeit zeitweise allein und anhaltend auf die Tonunterschiede zu richten vermögen. So hat Preyer selbst früher die Töne 1000 und 1001, ja sogar 500 und 501 für gleich gehalten, während später bei 500 und 500,7, sowie bei 1000 und 1000,8 kein falsches Urtheil vorkam.

Mit Hinzunahme älterer Bestimmungen von Delezenne (Recueil des travaux de la société des sciences, de l'agriculture et des arts de Lille, Année 1826. p. 1—6) und Aug. Seebeck (Poggend. Ann. Bd. 44, S. 462) findet Preyer, daß man einen merklichen Unterschied der Tonhöhe unter den günstigsten Umständen sicher wahrnimmt bei den

Schwingungszahlen			Differenz	Quotient	Empfindlichkeit
n_1	:	n	$n_1 - n$	i	$\frac{i}{i-1}$
120,209	:	119,791	0,418	1,00349	> 286
440	:	439,636	0,364	1,000827	> 1209
500,3	:	500	0,300	1,000600	> 1666
1000,5	:	1000	0,500	1,000500	> 2000

dagegen keinen Unterschied in der Empfindung mit Beibehaltung derselben Quotienten bei

60,1045	:	59,895	0,209	1,00349	< 286
110	:	109,909	0,091	1,000827	< 1209
250,15	:	250	0,150	1,000600	< 1666
400,2	:	400	0,200	1,000500	< 2000

Im Gegensatz zu dem Weber'schen Gesetz zeigt sich also, „daß die relative Unterschiedsempfindlichkeit für Tonhöhen auch innerhalb der in der Musik zur Verwendung kommenden Tonreihe nicht unabhängig ist von den absoluten Schwingungszahlen." Während Weber die relative Unterschiedsempfindlichkeit für constant und die absolute für mit wachsender Schwingungszahl abnehmend hält, nähert sich vielmehr die absolute Unterschiedsempfindlichkeit der Constanz, indem zwischen 1000 und 1000 Schwingungen überall Unterschiede von 0,3 bis 0,5 Schwingungen erkannt werden; die relative Unterschiedsempfindlichkeit aber nimmt mit der Tonhöhe bedeutend zu, indem bei etwa 100 Schwingungen 1/200, bei

1000 aber $^1/_{2000}$ erkannt wird. Jenseits c^{III} nimmt wahrscheinlich das Unterscheidungsvermögen für Tonhöhen langsam ab, bis es jenseits c^{V} sehr unzuverlässig wird.

Empfindlichkeit des Intervallensinnes. Obwohl bekannt ist, daß bei sehr tiefen wie bei sehr hohen Tönen die Sicherheit in Beurtheilung der Intervalle verschwindet, so ist doch die Frage, wie weit innerhalb des Gebietes der musikalischen Töne ein Intervall vom reinen Intervall abweichen darf, ohne daß der Geübte den Fehler erkennt, bisher nur von Delezenne (a. a. O. S. 7—15) untersucht worden, und zwar nur für 4 Consonanzen und für Töne von 90 bis 180 Schwingungen. Aus diesen Versuchen, die mit einer durch einen Steg in zwei Theile getheilten Metallsaite angestellt wurden, ergiebt sich, daß die Empfindlichkeit für die Intervallenreinheit für die einzelnen Intervalle ungleich ist. Sind n_1 und n die absoluten Schwingungszahlen, ist r der Quotient $\frac{n_1}{n}$ für das reine Intervall ($^3/_2$ für die Quinte, $^4/_3$ für die Quarte u. s. w.), ferner i der thatsächliche Werth dieses Quotienten und die Empfindlichkeit E der positive Werth des Bruches $\frac{r}{r-i}$, so hat man folgende Resultate

n	n¹	i	Urtheile	E
100,07	149,84	1,4972	Geübten unreine Quinte	536
99,93	150,16	1,5027	desgl.	555
100,14	149,67	1,4945	weniger Geübten unrein	273
119,79	120,21	1,0035	sehr Geübten nicht reine Prime	286
119,58	120,42	1,0070	Ungeübten nicht reine Prime	142
89,88	180,47	2,0079	Geübten keine reine Oktave	254
90,12	179,53	1,9922	desgl.	
95,87	160,37	1,6728	Geübten nicht reine gr. Sexte	265
96,20	159,44	1,6574	desgl.	180
107,83	135,26	1,2544	Geübten reine gr. Terz	284
108,21	134,31	1,2412	Geübten fast jedesmal nicht reine gr. Terzen	142
107,66	135,52	1,2588		

Zu den eigenen Versuchen, die Preyer anstellte bediente er sich einer Reihe von Metallzungen, die vermöge der geringen Veränderlichkeit ihrer Elasticität die ihnen einmal gegebene Frequenz der Schwingungen monate- und selbst jahrelang bis auf die Zehntel-Schwingungen unverändert beibehalten. Der von Preyer benutzte Apparat, „Tonmesser“ genannt, giebt, von 128

zu 256 Schwingungen um je etwa 4 Schwingungen fortschreitend, 33 Zungentöne, so daß leicht sehr wenig verminderte und übermäßige Terzen und kleine Sexten und Quarten, sowie einige Quinten hergestellt werden können. Die Versuche wurden derart angestellt, daß Preyer im mäßig erleuchteten Zimmer eine Reihe von Tonpaaren angab, zuerst immer den tieferen für sich, dann den höheren für sich, und der Hörende sagte, ob das Intervall rein war oder nicht. Unter den Musikern, welche dabei mitwirkten, zeichnen sich besonders durch Intervallensinn aus der Violinist Michael von Davidoff aus Moskau und Georg Appunn aus Hanau.

Die Empfindlichkeit für die Reinheit der Quarte, r = 1,3333 = $^4/_3$, ergab sich in der Nähe des kleinen f sehr nahe E = 180. Das Intervall $n : n_1$ = 183,53 : 243,35, i = 1,3260 (E < 183) wurde von den genannten beiden Musikern noch als reine Quart bezeichnet, dagegen 171,62 : 227,48, i = 1,3256 als nicht rein. Die übermäßige Quart 175,53 : 253,33, i = 1,3407 (E > 181) bezeichnete Davidoff als rein, Appunn als eine Spur zu hoch.

Für die Quinten konnte die genaue Grenze nicht gefunden werden, weil die verfügbaren unreinen Quinten alle über merklich unrein waren. Von Interesse ist aber, daß nicht nur die Quinten 143,66 : 215,51, i = 1,5001; 127,60 : 191,48, i = 1,5006, sondern auch die temperirte Quinte 167,68 : 251,23, i = 1,4983 von den genannten beiden Musikern als rein bezeichnet wurden.

Bei der kleinen Sexte, r = 1,6 = $^8/_5$, waren die Urtheile über die Reinheit auffallend unsicher. Die verminderte kleine Sexte 135,63 : 215,51, i = 1,5889 (E = 144, wurde von Davidoff noch als rein, von Appunn als zu tief bezeichnet, ebenso das Intervall 143,66 : 227,48, i = 1,5834 (E = 96); die übermäßige kl. Sexte 131,60 : 211,65, i = 1,6083 (E = 192) bezeichneten einmal beide Musiker als rein, ein andermal fand sie Davidoff nicht ganz rein. Die kleine Sexte der gleichschwebenden Temperatur, i = 1,5874, ist jedenfalls sehr schlecht.

Bei der großen Sexte, r = 1,6667 = $^5/_3$, beträgt die Empfindlichkeit bei einer Verminderung in der Nähe von c, d wenigstens 211; bei der Erhöhung wurde selbst 147,73 : 247,35, i = 1,6743 (E > 216) noch als unrein bezeichnet. Auch die

große Sexte der gleichschwebenden Temperatur, i = 1, 68179 ist demnach sehr schlecht.

Die Empfindlichkeit für die großе Terz, r = 1,25 = 5/4, in der Nähe von e beträgt 200, wenn es sich um Verminderung handelt. Das Intervall 195,59 : 243,35, i = 1,2442 (E = 215) wurde von Davidoff als rein, von Appunn als zu tief bezeichnet, dagegen 131,60 : 163,68, i = 1,2437 (E > 198) fanden beide unrein. Bei Erhöhung des Intervalles stellt sich die Empfindlichkeit kleiner als 173 heraus; 139,62 : 175,53, i = 1,2572 (E = 173) wurde von Davidoff rein, von Appunn nicht ganz rein gefunden, 199,59 : 251,23, i = 1,2587 (E > 143) wurde von beiden als nicht rein bezeichnet. Jedenfalls ist die große Terz der gleichschwebenden Temperatur, i = 1,25992, in allen Lagen so schlecht, „daß man wohl fragen kann, wie lange sie noch geduldet werden“ soll.

Bei der kleinen Terz ergab sich die Empfindlichkeit für die Erhöhung größer als 133, während sie für die Verminderung zwischen 92 und 222 liegt. Es ist dieses Intervall, wie auch die kleine Sexte, nicht so sicher zu beurtheilen, wie die meisten andern Intervalle.

Sehr empfindlich ist das Ohr für die Reinheit der Octave, und es steigt diese Empfindlichkeit mit der Tonhöhe. Preyer bediente sich zur Prüfung derselben des Tondifferenzen-Apparates und giebt dafür folgende Tabelle:

n	: n	i_1	Urtheile	
89,94	180,23	2,0039	rein	E < 513
89,88	180,47	2,0079	eben merklich verstimmt	E = 254
250	501	2,0040	merklich unrein	E > 500
500	1001	2,0020	über merklich unrein	E > 1000
1024	2049	2,0010	sehr merklich unrein	E > 2000

Die beiden ersten Nummern sind hier aus Delezenne's Versuchen abgeleitet.

Die Empfindlichkeit für die Reinheit der großen Secunde ist ziemlich bedeutend, sie ist größer als 274 bei einer Erhöhung und mindestens 211 bei einer Erniedrigung.

Im Betreff der Abhängigkeit der Empfindlichkeit für die Reinheit eines Intervalles von der Tonhöhe ergiebt sich, „daß dieselbe von den tiefsten Tönen an zunimmt mit der Tonhöhe bis gegen c^{III}. Bei c^{V} ist sie jedoch bedeutend geringer als bei

c^{III}, und von c^{VI} bis c^{VIII} sinkt sie auf ein Minimum, ebenso wie sie von C_{II} bis C_{I} minimal ist."

Die Empfindung der Stille. Die Stille wird von Vielen als keine positive Empfindung betrachtet; so meint namentlich Fechner, es gebe im Ohr Nichts dem Schwarzsehen Analoges. „Selbst ohne äußeren Lichtreiz", sagt Derselbe, „haben wir normalerweise eine Lichtempfindung, die des schwarzen Gesichtsfeldes, wogegen wir normalerweise ohne äußeren Schallreiz keine Schallempfindung haben." Dem gegenüber macht Preyer darauf aufmerksam, daß wie im Auge, so auch im Ohr „schon durch den Druck der Flüssigkeit in den innern Ohrtheilen, den Blutstrom und die Wärme eine Empfindung zu Stande kommen muß, die man nur deshalb gewöhnlich nicht als charakteristisch findet und als besondere Empfindung bezeichnet, weil sie entsteht, indem alle oder die meisten tonempfindenden Nerven zugleich erregt sind, nur mit äußerst geringer Intensität. Diese Empfindung ist aber die der Stille. Sie ist die Empfindung des ruhenden Ohres beim Gesunden, und durchaus parallel der Empfindung des Augenschwarz, d. h. der Empfindung des ruhenden Auges, die durch minimale Erregung sämmtlicher farbenempfindender Nerven zu Stande kommt."

Ganz ähnlich ist es bei den andern Sinnen. Unsere Haut ist immer von der atmosphärischen Luft berührt, es ist also immer eine periphere Erregung, die sich bis zum Centrum fortpflanzt. Solang dieses wach ist, muß also immer die Berührung derselben durch die Luft empfunden werden; doch beobachtet man diese Empfindung nicht, so lange sie sich gleich bleibt. Wird aber die Luft bewegt, so wird die Veränderung bemerkt. Ebenso hat man auch keine Temperaturempfindung, so lange der berührte Gegenstand die Temperatur der Hautstelle hat; „man kann sie nur durch Perception einer Veränderung der Hauttemperaturempfindung haben. Der Zustand, dessen Veränderung hierbei wahrgenommen wird, der Ruhezustand des Tastorganes ist es, welcher dem Ruhezustand des Ohres oder der Stille entspricht. Denn auch jeder gehörte Schall ist die Empfindung unterbrochener Stille."

In ähnlicher Weise müssen auch durch die Wärme und die Bewegung des Blutes die Riechnerven, auf welche fortdauernd die Luft einwirkt, erregt werden und so lange das Centrum wach ist, eine minimale Riechempfindung geben, die aber, weil sie

sich normal beim Aufenthalte in reiner Luft nicht verändert, übersehen wird. Gase, welche die Riechnervenenden nicht stärker erregen als der atmosphärische Stickstoff und Sauerstoff, heißen geruchlos.

Auch beim Geschmack ist stets im Ruhezustande eine positive Empfindung vorhanden, verursacht durch das Chlornatrium, kohlensaure Alkali und andere schmeckbare Stoffe der Mundflüssigkeit. Veränderungen dieses Speichelgeschmackes nehmen wir wahr, wenn z. B. durch Verdunsten des Wassers, etwa nach dem Schlafen mit offenem Munde, der Speichel concentrirt worden ist, so tritt ein „pappiger" Geschmack auf.

Ein anderer Beleg dafür, daß die Stille eine wahre Empfindung ist, liegt in ihrer Veränderlichkeit. „So leicht es ist, bei abgelenkter Aufmerksamkeit die permanente Erregung im Ohr nicht zu merken, so schwer ist es bei gespannter auf das Ohr gerichteter Aufmerksamkeit einen Zustand zu erleben, wo nicht irgend etwas gehört würde, sei es etwas Entotisches oder ein äußerer Schall. Und selbst wenn man einmal in einer windstillen Nacht vollkommene Stille zu empfinden glaubt, genügt es, große Resonatoren an das Ohr zu bringen, um sofort zu erkennen, daß es eine Illusion ist zu meinen, es könne jeder Schallreiz irgendwo und irgendwann auf der Erdoberfläche absolut fehlen."

Vocalklänge.

Durch die Einwände, welche Emil von Quanten gegen die Helmholtz'sche Vocaltheorie erhoben hat (vergl. den vorigen Jahrg. dieses Jahrb., S. 137), ist Felix Auerbach[1]) veranlaßt worden, im physikalischen Laboratorium der Berliner Universität unter Helmholtz's Leitung eine Reihe von Beobachtungen anzustellen und denselben „diejenigen charakteristischen Momente zu entnehmen, welche geeignet sind, eine physikalische Definition des Vocalklanges im Allgemeinen, so wie der einzelnen Vocalklänge zu ermöglichen, eine Theorie, deren Principien, zwar bereits entwickelt sind, aber immerhin in einer Weise, die noch manches räthselhaft läßt, besonders diejenigen Verhältnisse, welche die menschliche Stimme und Sprache vor allen künstlichen Instrumentenclassen in so auffallendem Grade auszeichnen."

[1]) Poggend. Ann. Ergänzungs= Bd. VIII, S. 177.

Auerbach hat bei seinen Untersuchungen drei verschiedene Beobachtungsmethoden angewandt. Zunächst bediente er sich der bekannten König'schen Methode der Beobachtung der Flammenbilder im rotirenden Spiegel, die einestheils wegen der Objectivität ihrer Angaben, dann aber auch, weil sie ein ziemlich detaillirtes und scheinbar genaues Bild der Schwingungsvorgänge giebt, als die vortheilhafteste erschien. Die Resultate zeigten aber, daß bei dieser Methode verschiedene fremde Einflüsse mitwirken: Die Veränderlichkeit des Gasdruckes, die Rotationsgeschwindigkeit des Spiegels, hauptsächlich aber das Verhalten der die Luftschwingungen auf die Flamme übertragenden Membran, namentlich in Folge der ihr eigenthümlichen Obertöne. Auerbach ließ daher diese Methode fallen und nahm sie erst später wieder zu Controllversuchen auf.

Eine andere objective Methode, die angewandt wurde, bestand darin, daß über die Oeffnung der benutzten Resonatoren Bläschen der Plateau'schen Mischung aus Marseiller Seife und Glycerin gestrichen und deren Mitschwingungen beobachtet wurden, theils mittels der Lichtreflexe, theils mittels der in voller Pracht auftretenden Farben dünner Blättchen.

Endlich wandte Auerbach die von Helmholtz angegebenen metallischen Kugelresonatoren an, die auf der einen Seite zu einer ins Ohr passenden Oeffnung zugespitzt sind, während auf der andern das kreisförmige Schallloch liegt. Solcher Resonatoren stand eine Reihe von c bis c^{IV} zu Gebote. Die Intensität der in die freie Luft hinausgesungenen Vocalklänge wird bei dieser Methode nur geschätzt, ähnlich den Sterngrößen; doch soll man es bei dieser Schätzung rasch zu einer erheblichen Genauigkeit bringen. Natürlich darf dabei nicht über die einfachsten Zahlenverhältnisse hinausgegangen werden; die obere Grenze für die Genauigkeit waren Verhältnisse wie 2:5 oder 3:5, in dem Sinne, daß der zweite Ton mehr als doppelt oder nicht ganz doppelt so intensiv ist als der erste. Die Beobachtung der Intensität der Partialtöne erfolgte auf doppelte Art: entweder indem ein bestimmter Resonator an's Ohr gelegt wurde und dann alle Töne der Reihe nach gesungen wurden, in deren Obertönen der Klang des Resonators vorkam, oder indem man die Obertöne eines und desselben Vocales von gleicher Tonhöhe mit verschiedenen Resonatoren beobachtete. Aus den Beobachtungen mit

den Resonatoren hat Auerbach die Zahlen folgender Tabelle abgeleitet.

Tabelle I.

enthaltend die Vertheilung der Gesammt-Intensität 100 auf die einzelnen Partialtöne der Vocale.

Partialtöne.

1. Dumpfes *U.*

Tonhöhe.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
c	27	25	14	22	7	4	1				
g	33	30	16	5	1						
c'	40	28	10	19	3						
g'	49	?	?	?	?						

2. Helles *U.*

Tonhöhe.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
c	20	31	23	16	5	3	2				
g	18	45	24	8	3	2					
c'	39	39	18	3	1						
g'	61	28	9	2							

3. Scharfes *O.*

Tonhöhe.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
c	9	16	36	14	12	9	4	1			
g	19	46	17	11	6	1					
c'	25	42	21	10	2						
g'	42	38	16	3							

4. *Å* (breites *O*).

Tonhöhe.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
c	5	7	11	31	14	16	10	4	1		
g	12	18	38	19	9	3	1				
c'	15	41	32	10	2						
g'	30	50	16	2							

5. Helles *A.*

Tonhöhe.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
c	5	7	12	20	15	30	7	4	1		
g	8	13	17	30	22	8	2				
c'	11	21	36	22	8	2					
g'	19	42	25	10	2						

6. *E.*

Tonhöhe.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
c	9	13	25	18	10	8	7	5	2	1	
g	12	16	24	24	12	6	3	2	1		
c'	21	27	31	10	5	4	2	1			
g'	40	33	13	8	3	2	1				

7. *I.*

Tonhöhe.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
c	10	16	12	21	14	9	7	5	3	2	1
g	12	17	28	18	10	7	4	2	1	1	
c'	12	16	22	21	13	9	5	2	1		
g'	24	28	18	14	9	4	2	1			
					8. *Ü.*						
c	23	25	17	16	11	5	2	1			
g	19	22	26	23	8	3	1				
c'	35	22	20	14	7	2					
g'	48	29	15	6	2						
					9. *Ö.*						
c	9	12	31	19	10	11	5	2			
g	18	26	25	17	9	4	1				
c'	16	27	32	20	4	2					
					10. *Ä.*						
c	9	9	8	14	23	19	11	5	2		
g	12	20	27	19	12	6	3	1			
c'	14	21	39	15	7	3	1				
g'	40	35	17	5	3	1					

Aus dieser Tabelle, die der reine Ausdruck der Beobachtung ist, erkennt man zunächst im Großen und Ganzen zwar, daß bei den dumpferen Vocalen die ersten, bei den helleren die späteren Partialtöne die stärksten sind, übrigens aber zeigen die Zahlen der Tabelle große Unregelmäßigkeit. Diese sucht nun Auerbach dadurch zu beseitigen, daß er auf Grund der Helmholtz'schen Theorie der Resonanz, die Intensität in zwei Factoren zerlegt, von denen der eine von der charakteristischen Ordnungszahl des Partialtones der andere von der Schwingungszahl des Grundtones, also von der absoluten Tonhöhe abhängt. Die Resultate dieser Zerlegung geben die folgenden Tabellen.

Tabelle II,

enthaltend die Abhängigkeit der Intensität von der Ordnungszahl der Partialtöne.

Die gleiche Gesammt-Intensität ist hier aufgegeben, vielmehr die Intensität des Grundtones überall = 27 gesetzt, wie sie sich beim

dumpfen U direkt ergab. Die leeren Stellen entsprechen Zahlen, die kleiner sind als 1.

Partialtöne.

Vocale.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
1. *U* dumpf	27	17	8	12	4	3	1							
2. *U* hell	27	19	10	9	4	3	2	1						
3. *O̥* scharf	27	19	14	10	6	5	2	1						
4. *Å*	27	14	8	8	6	5	4	3	2	1				
5. *A*	27	18	17	17	15	7	5	3	2	1				
6. *E*	27	19	18	12	8	6	5	5	4	3	2	1		
7. *I*	27	21	15	11	9	7	6	5	5	4	4	3	2	1
8. *Ü*	27	14	10	11	8	4	2	1						
9. *Ö*	27	21	22	15	10	6	3	2	1					
10. *Ä*	27	19	25	10	16	9	6	4	2	1				

Tabelle III,

enthaltend die Abhängigkeit der Intensität von der absoluten Tonhöhe.

Töne.

Vocale.	c	g	c^{I}	g^{I}	c^{II}	g^{II}	c^{III}	g^{III}	c^{IV}	g^{IV}	c^{V}	g^{V}	c^{VI}	g^{VI}
1. *U* dumpf	1	1,2	1,5	1,9	1,9	1,3	1,0							
2. *U* hell	1	1,2	2,2	3,2	3,3	1,6	1,1	1,0						
3. *O̥* scharf	1	2,1	2,8	7,0	7,5	5,5	2,0	1,1	1,1					
4. *Å*	1	2,4	3	7,9	18	11	9	7	3	1,4	1,0			
5. *A*	1	1,6	2,2	4	6	12	10	8	6	4	2	1		
6. *E*	1	1,3	2,3	3,9	4,3	5,5	2,5	2,0	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0
7. *I*	1	1,2	1,4	2,2	4,0	4,4	5,2	4,0	3,0	2,5	2,0	1,7	1,4	1,2
8. *Ü*	1	1,9	1,5	2,0	1,8	2,5	1,6	1,0						
9. *Ö*	1	2,0	1,7	3,7	3,9	4,0	4,5	1,8	1,0					
10. *Ä*	1	1,3	1,5	3	4	6	3,5	1,2	1,0	1,0				

Als allgemeine Ergebnisse seiner Untersuchungen stellt Auerbach folgende zehn Sätze hin:

1. „Alle Klänge, insbesondere die Vocale der menschlichen Stimme, sind zu definiren als die Folge des Zusammenwirkens zweier Momente, eines relativen und eines absoluten.

2. „Das relative Moment ist die Art der Vertheilung der Gesammtintensität auf die einzelnen Partialtöne, wie sie durch ihre Ordnungszahl bestimmt sind. Das absolute ist die Abhängigkeit der Gesammtintensität von der absoluten Tonhöhe

der Partialtöne und die damit verbundene Modification der Vertheilung bei Aenderung des Grundtones.

3. „Die Verschiedenheit der Vocale in der ersten Hinsicht ist eine Folge der Fähigkeit der Mundhöhle, ihre Form zu ändern. Die Unterschiede der den verschiedenen Vocalen charakteristischen absoluten Tonhöhen und des Einflusses derselben sind eine Folge der Fähigkeit der Mundhöhle, ihr Volumen und die Größe ihrer Oeffnung zu ändern.

4. „Der erste Partialton ist stets der stärkste im Klange; er verdient daher den Namen „Grundton."

5. „Die Intensität der Partialtöne als solcher nimmt im Allgemeinen ab, wenn ihre Ordnungszahl zunimmt; Ausnahmen deuten auf die Nähe der Grenze des Consonantengebietes.

6. „Die Intensität der Partialtöne nimmt desto langsamer ab, je heller, desto schneller, je dumpfer der Vocalklang ist.

7. „Die charakteristische Tonhöhe liegt desto höher, je heller, desto tiefer, je dumpfer der Vocalklang ist.

8. „Die Schwankungen der Intensität in Folge des Einflusses der charakteristischen Tonhöhe sind desto größer, je voller der Vocal ist. Sehr geringe Schwankungen deuten die Nähe der Grenze des Consonantengebietes an.

9. „Sämmtliche Vocale lassen sich in dem gesammten Umfange der menschlichen Stimme singen; aber die dumpfen sprechen in sehr hohen, die hellen in sehr tiefen Lagen schlecht an.

10. „Es gehört nur einige Aufmerksamkeit dazu, um in einem Vocalklange die verhältnißmäßig oft sehr starken Obertöne auch ohne künstliche Hilfsmittel einzeln wahrzunehmen. Sie klingen dann den reinen Stimmgabeltönen sehr ähnlich."

Auf eine interessante Eigenthümlichkeit der Flüsterstimme hat Dr. A. Krönig aufmerksam gemacht. [1]) Dieselbe zeigt sich der lauten Stimme insofern überlegen, als man mit ihr ein- und ausathmend fast alle Sprachlaute gleich vernehmlich und deutlich sprechen kann, was mit der lauten Stimme nicht der Fall ist. Andererseits kann man aber mit der letzteren jeden beliebigen Vocal in jeder beliebigen Tonhöhe hervorbringen, über welche die Stimme überhaupt disponirt. Die Flüsterstimme dagegen zeigt sich im Bezug auf jeden Vocal anders be-

[1]) Poggend. Ann. Bd. 157, S. 339.

grenzt. Singt man mit der Flüsterstimme den Vocal O so hoch als möglich, doch so daß derselbe rein bleibt und keine Spur von O durchklingt, so erhält man fast genau den Ton a′ unserer Stimmgabeln. Das tiefste reine O der Flüsterstimme ist ungefähr d′, das tiefste reine U ist c′, während das höchste reine U etwa mit b′ übereinstimmt. Das größte Tonhöheninterwall der Flüsterstimme umfassen die Consonanten Sch und Ch; bei ersteren beträgt dasselbe über zwei Octaven. Das höchste geflüsterte reine I ist noch etwas höher als das höchste geflüsterte Sch.

Im Allgemeinen läßt sich jede mit lauter Stimme zu singende Melodie auch mit Flüsterstimme auf den Laut Sch singen; dagegen ist es im Allgemeinen nicht möglich, ein Lied, einen Text mit richtiger Tonhöhe und mit richtigen Vocalen flüsternd zu singen. Bei einem solchen Versuche werden mit seltenen Ausnahmen entweder die Vocale oder die Melodie falsch werden.

Zusammenklang zweier Töne.

Werden zwei Töne auf demselben Instrumente oder durch Schwingungen zweier durch einen dritten nahe verbundener Körper erzeugt, so entstehen sehr complicirte Erscheinungen, welche zum Theil durch die Rückwirkung der Tonquellen auf einander und die Wirkung beider auf den sie verbindenden Körper hervorgerufen werden, zum Theil aber auch auf dem Verhalten der beiden Wellenzüge im Luftraume beruhen. Es hat nun Dr. Rudolph König in Paris die aus der gleichzeitigen Existenz zweier Wellenzüge im Luftraum entstehenden Erscheinungen einer eingehenden Untersuchung unterworfen. [1])

Bei den Versuchen kam es einestheils darauf an, zur Erzeugung der Wellenzüge nur völlig von einander isolirte Tonquellen zu verwenden; anderntheils mußte darauf Bedacht genommen werden, die Tonquellen so zu wählen, daß sie möglichst einfache Töne gaben, damit die durch die Obertöne hervorgerufenen Erscheinungen nicht störend wirken. König benutzte daher für die tiefen Töne sehr starke, vor großen Resonatoren tönende Stimmgabeln, welche auf eisernen, isolirten Gestellen montirt waren, für die höheren Töne einfach starke Stimmgabeln, deren

---

[1]) Poggend. Ann. Bd. 157, S. 177.

Tonintensität keiner weitern Verstärkung bedurfte. Die ganze Reihe der Stimmgabeln und Resonatoren war folgende:

1. Fünf Gabeln, die ohne Gewichte das Contra-G, C, E, G und c gaben; die erste kann durch Gewichte bis zum Contra-C, jede andere bis zum Ton der vorhergehenden ungestimmt werden. Das Gewicht dieser fünf Gabeln beträgt 130 Kilogr., die Zinken der tiefsten haben 35 Mm. Dicke, 55 Mm. Breite und 75 Cm. Länge, bei den andern beträgt die Dicke 39 Mm., die Breite 55 Mm. und die Länge 70—49 Cm.

2. Acht Stimmgabeln, ohne Gewichte auf c, e, g, c^{I}, c^{I}, e^{I}, g^{I}, c^{II} gestimmt, durch Laufgewichte auf alle Zwischentöne zu stimmen; die Zinken sind 26 Mm. dick, 26 Mm. breit, 59 bis 19 Cm. lang.

3. Neun Gabeln für die Scala von c^{II} zu c^{III} und den siebenten harmonischen Ton von c; die Zinken 25 Mm. breit, unten 25 und an den Enden 12 Mm. dick, 20 bis 13 Cm. lang.

4. Zwölf Gabeln für die Scala von c^{III} bis c^{IV}, den elften, dreizehnten und vierzehnten harmonischen Ton von c und den Ton von 1194,6 Schwingungen (Doppelschwingungen nach französischer Redeweise), welcher mit $c^{II} = 512$ Schw. das Verhältniß 3 : 7 bildet; die Zinken 15 Mm. breit, unten 10, an den Enden etwa 7 Mm. dick, 9 bis 6 Cm. lang.

5. Elf Gabeln für die Tonleiter von c^{IV} zu c^{V}, den elften, dreizehnten und vierzehnten harmonischen Ton von c^{I}, die Zinken 23 Mm. breit, unten 18, an den Enden 9 Mm. dick, 8 bis 5 Cm. lang.

6. Elf Stimmgabeln für Töne zwischen h^{III} und c^{IV} und 9 Gabeln für Töne zwischen 3918 und $c^{V} = 4096$ Schw., Zinken 14 Mm. breit, unten etwa 8 Mm. dick.

7. Drei Paar Resonanzröhren: das erste Paar zur Verstärkung der Töne von C bis g, von 30 Cm. Durchmesser, 1,15 M. Länge und einer Oeffnung von 27 Cm. Länge und 12 Cm. Breite in der Vorderplatte; das zweite Paar für die Töne von G bis g^{I}, mit 25 Cm. Durchmesser, 50 Cm. Länge und einer Oeffnung von 23 Cm. Länge und 7 Cm. Breite; das dritte Paar für die Töne von g bis c^{II}, 36 Cm. lang, 25 Cm. im Durchmesser, die Oeffnung 15 Cm. lang und 7 Cm. breit. Dieselben sind aus Messing und können durch Schraubenstempel

mit höchster Genauigkeit auf den jedesmal zu verstärkenden Ton gestimmt werden.

König beschäftigt sich nun zunächst mit den primären Stößen und Stoßtönen. Läßt man neben dem starken C = 64 Schw. noch einen zweiten gleich starken Ton ertönen, den man, vom Einklang ausgehend, mehr und mehr erhöht, so hört man sofort nach Störung des Einklanges Stöße, die mit der Erhöhung des zweiten Tones immer schneller und schneller werden. Ist die Schwingungszahl des zweiten Tones auf 76 bis 78 gebracht (zwischen D und E), so gehen die Stöße, die man bis dahin in der Zahl von 12 bis 14 einzeln hörte, in ein Rollen über, das bis in die Gegend der Quarte (85 Schw., 22 Stöße) immer schneller wird, ohne seinen einfachen Charakter zu verlieren. Darüber hinaus entsteht ein zwar sehr lautes, aber verworrenes Rasseln, welches erst bei der Sexte (106 bis 108 Schw.) wieder in ein schnelles, aber einfaches Rollen übergeht, das immer langsamer wird, bis man wieder die einzelnen Stöße zählen kann (bei 119 und 118 Schw. 10 und 12, bei H = 120 Schw. 8, bei 122 Schw. 6); bei c = 128 verschwinden auch diese.

Sind n und n′ die Schwingungszahlen des tieferen und des höheren Tones, so findet man die Anzahl m der anfangs hörbaren Stöße, die König untere Stöße nennt, aus der Gleichung $n' = n + m$, wogegen für die Anzahl m′ der zuletzt gehörten obern Stöße die Gleichung gilt $n' = 2n - m'$.

Geht man mit dem höheren Tone über c hinaus, so treten wieder die untern Stöße auf, welche bei 138 bis 140 Schw. die Zahl 10 bis 12 erreichen und dann in einfaches Rollen übergehen, welches sich bei etwa 148 Schw. (20 Stöße) in verworrenes Rasseln verwandelt. Dieses Rasseln wird schnell schwächer, zwischen e und f (166 bis 168 Schw.) erscheint nur eine gewisse Rauhigkeit des Tones, aus der bei 334 Schw. wieder ein deutliches, schnelles Rollen hervorgeht, das sich bald verlangsamt (bei 180 bis 182 Schw. 12 bis 10 Stöße, bei 181, 186, 188, 390 Schw. 8, 6, 4, 2 Stöße) und bei g = 192 Schw. ($n' = 3n$) aufhört. Die untern Stöße folgen hier der Regel $n' = 2n + m$, die obern der Regel $n' = 3n - m'$.

Die unteren Stöße sind immer stärker als die oberen, sie sind daher auch auf einem weiteren Gebiete wahrnehmbar, als diese.

In den höheren Intervallen, von $n' = 3n$ bis $n' = 4n$, von $n' = 4n$ bis $n' = 5n$ u. s. w. treten immer wieder dieselben Stöße auf, doch werden sie immer weniger bemerkbar. In der Periode von $n' = 7n$ bis $n' = 8n$ (448 bis 512 Schw.) waren nach 4 Stöße bei 452 Schw. deutlich hörbar, dieselben verschwanden aber bei 454 Schw. (6 Stöße); 4 obere Stöße waren bei 502 Schw. wahrnehmbar, 2 bei 504 Schw. Aber selbst bei den Verhältnissen C : d^{II} und C : e^{II} (1 : 9 und 1 : 10) waren noch einige Stöße wahrnehmbar.

Die Zahl m der untern Stöße ist immer gleich dem positiven Reste, der bei der Division $\frac{n'}{n}$ bleibt, die Zahl m' der oberen Stöße dagegen gleich dem negativen Reste; bei den ersteren hat man sich n' in der Form $n' = hn + m$ zu denken, wo h eine ganze positive Zahl ist, bei den letzteren in der Form $n' = (h + 1)n - m'$.

Nimmt man einen höheren Grundton als C = 64 Schw., so bleibt das allgemeine Gesetz zwar dasselbe, man kann aber die Stöße wegen ihrer raschen Folge nicht mehr bei ganz so weiten Intervallen beobachten. So sind beim Grundtone c^{II} = 512 Schw. die unteren und oberen Stöße als solche nur ganz in der Nähe des Grundtones und seiner harmonischen Obertöne wahrnehmbar, übrigens aber gehen sie in Folge ihrer großen Zahl in Töne, sogenannte Stoßtöne über. Bei dem Grundtone c = 128 Schw. beträgt die Zahl in der Mitte jeder Periode (c bis c^{I}, c^{I} bis g^{I}, g^{I} bis c^{II} u. s. w.) 64, und in der That hört man auch hier, wiewohl nur schwach, das große C. Bildet man aber mit dem Grundtone c^{I} = 256 Schw. Intervalle, die vom Einklange aus immer weiter werden, so gehen die untern Stöße schon, ehe man die Secunde erreicht hat, in ein Rasseln über, welches bis zur Terz (64 St.) zur bloßen Rauhigkeit wird. Zugleich hört man ein schwaches großes C. Bis zur Quinte steigt dieser Ton bis zum kleinen c (128 St.), während von der Rauhigkeit des Zusammenklanges schon von etwa 360 bis 363 Schw. nichts mehr zu spüren ist. Von 384 bis 448 Schw. (128 bis 192 St.) steigt der Stoßton von c bis g und ist auffallend stark im Verhältniß zu der Intensität, die er von C bis c hatte. Es scheint also das, was an den einzelnen Stößen an Intensität verloren geht, durch die größere Zahl der Stöße reichlich ersetzt

zu werden. Der durch die oberen Stöße m′ erzeugte Ton läßt sich schon von der Terz ab (192) bis zur Quinte (128 St.), während er von g zu c sinkt, mittels der Stöße von Hilfsgabeln nachweisen; weiterhin ist er auch durch dieses Hilfsmittel nicht mehr erkennbar.

Bei dem Grundtone c^{II} = 512 Schw. wird schon bei der Secunde c^{II} : d^{II} der Ton m (64 St.), das große C, gut vernehmbar, bei der Terz c^{II} : e^{II} ist er mit wachsender Intensität bis zum kleinen c (128 St.) gestiegen. Bei der Quarte kommt zum Stoßton m (170,6 St. = f) noch der Stoßton m′ (341,3 St. = f^{I}) hinzu, und wenn die Quarte rein ist, so verschmelzen die zwei Töne zu einem Klange, der bald wie f, bald wie f^{I} zu klingen scheint. Bei der Quinte c^{II} : g^{II} werden die Töne m und m^{I} gleich, man hört dann sehr laut c^{I}. Bei der Sexte c^{II} : a^{II} ist der untere Stoßton m auf f^{I} gestiegen, m′ dagegen auf f gesunken; beide Töne sind aber stärker und verschmelzen nicht so innig mit einander wie bei der Quarte. Wenn die Gabel a^{II} etwas weiter vom Ohr absteht, so hört man f stärker, bringt man sie näher, so tritt f^{I} deutlicher hervor. Bei dem Intervall c^{II} : 896 (4 : 7) hört man die Töne m = g^{I} und m′ = c fast gleich stark. Bei der Septime hört man nichts mehr von m, m′ = 64 St. bildet eine bloße Rauhigkeit, aus der das große C nicht herauszuhören ist. Geht man über die Octave c^{III} hinaus, so läßt c^{II} : d^{III} (4 : 9) das kleine c (m = 128 St.) leise hören, ebenso c^{II} : 1194,6 (3 : 7) den Ton f; bei c^{II} : e^{III} (2 : 5) hört man sehr deutlich c^{I} (m = m′ = 256 St.). Darüber hinaus treten keine Stoßtöne mehr auf, wohl aber unter und über der Duodecime c^{II} : g^{III} deutliche und bei der Doppeloctave c^{IV} einige sehr schwache Stöße.

Noch geeigneter zum Studium der Stoßtöne ist der Grundton c^{III} = 1024 Schw. Derselbe giebt

	Intervall	m	m′	
mit d^{III}	8 : 9	c	...	m allein u. gut wahrnehmbar
1194,6	6 : 7	f	...	desgl.
e^{III}	4 : 5	c^{I}	g^{II}	m lauter als m′
f^{III}	3 : 4	f^{I}	f^{II}	zu einem Klange verschmolzen
1408	8 : 11	g^{I}	e^{II}	gleich laut beide

	Intervall	m	m′	
mit g^{III}	2 : 3	c^{II}	c^{I}	sehr laut.
1664	8 : 13	e^{I}	g^{I}	gleich deutlich beide
a^{III}	3 : 5	f^{II}	f^{I}	beide stärker als bei der Quarte
1792	4 : 7	g^{II}	c^{I}	etwa gleich stark
h^{III}	8 : 15	...	c	deutlich, m unhörbar
d^{IV}	4 : 9	c^{I}	g^{II}	m deutlich, m′ kaum hörbar
e^{IV}	2 : 5	c^{II}	c^{II}	laut
f^{IV}	3 : 8	f^{II}	f^{I}	ungefähr gleich stark
2816	4 : 11	g^{II}	c^{I}	m′ stärker als m
3328	4 : 13	c^{I}	...	nur m hörbar.
a^{IV}	3 : 10	f^{I}	f^{II}	beide verschmolzen
3584	2 : 7	c^{II}	c^{II}	deutlich
h^{IV}	4 : 15	...	c^{I}	m′ allein hörbar
3968	8 : 31	...	c	desgl.

Aus seinen Beobachtungen leitet König die Sätze ab:

„1. Sowohl die unteren Stöße m, als auch die oberen Stöße $m' = n - m$ eines Intervalles $n : h + m$ ($h = 1, 2, 3 \ldots$) gehen bei hinreichender Anzahl der Stöße und genügend starker Intensität der primären Töne in Stoßtöne über.

„2. Die Stoßtöne in den hohen Octaven und die einzelnen hörbaren Stöße in den tiefen sind immer gleich den beiden Differenzen der Doppelschwingungen des höheren primären Tones und der beiden ihm nach oben und unten zunächst liegenden Töne der harmonischen Reihe des tieferen primären Tones und nicht, wie man bis jetzt angenommen hat, einfach gleich der Differenz der Doppelschwingungen der beiden primären Töne.

„3. Von den Stoßtönen der höheren Octaven m und m′, wie von den einzeln hörbaren Stößen m und m′ der tieferen, wird m allein hörbar, wenn m viel kleiner als $\frac{n}{2}$ ist, m′ wenn m viel größer als $\frac{n}{2}$, und die Coexistenz von m und m′ nimmt man wahr, wenn m sich $\frac{n}{2}$ nähert.“

Den nächsten Gegenstand der Untersuchung bilden die secundären Stöße und Stoßtöne. Die im Vorstehenden besprochenen Stöße verhalten sich zu einander wieder wie zwei primäre Töne: hört man m und m' gleichzeitig und sind dieselben dem Einklange nahe, so lassen sie starke Stöße hören, nähern sie sich aber der Octave, so geben sie schwächere Stöße, und in ähnlicher Weise kann auch die gestörte Duodecime noch Stöße hören lassen.

Bei den Intervallen $n : hn + m$ sind die beiden Stoßtöne m und m' im Einklange, wenn $m = \frac{n}{2}$, also bei den Intervallen 2 : 3, 2 : 5, 2 : 7. Ist $m = \frac{n}{2} + 1$, so ist $n - m = \frac{n}{2} - 1$, und man erhält 2 Stöße.

„Der obere Stoßton m' ist die höhere Octave des unteren Stoßtones m, wenn $m = \frac{n}{3}$, also bei den Intervallen 3 : 4, 3 : 7, ... Ist nun $m = \frac{n}{3} + 1$, so ist $n - m = \frac{2n}{3} - 1$, und man erhält $\left(\frac{2n}{3} + 2\right) - \left(\frac{2n}{3} - 1\right)$, d. h. drei Stöße.

„Der untere Stoßton ist die höhere Octave des oberen Stoßtones, wenn $m = \frac{2n}{3}$, also bei den Intervallen 3 : 5, 3 : 8 ... Ist nun $m = \frac{2n}{3} + 1$, so ist $n - m = \frac{n}{3} - 1$, und man erhält wieder $\left(\frac{2n}{3} + 2\right) - \left(\frac{2n}{3} - 1\right)$, d. h. drei Stöße.

„Die Stoßtöne m und m' bilden mit einander die Duodecime, wenn $m = \frac{n}{4}$, bei den Intervallen 4 : 5, 4 : 9, und wenn $m = \frac{3n}{4}$, bei den Intervallen 4 : 7, 4 : 11. Ist $m = \frac{n}{4} + 1$, so ist $m' = \frac{3n}{4} - 1$, und man häre t $\left(\frac{3n}{4} + 3\right) - \left(\frac{3n}{4} - 1\right)$, d. h. vier Stöße; ist $m = \frac{3n}{4} + 1$, so ist $m' =$

$\frac{n}{4} - 1$, und man erhält wieder $\left(\frac{3n}{4} - 3\right) - \left(\frac{3n}{4} + 1\right)$, d. h. vier Stöße.

„Im Allgemeinen also, wenn der höhere Ton von der Reinheit der Intervalle um eine Doppelschwingung abweicht, so entstehen bei den Intervallen 2 : 3, 2 : 5, 2 : 7 zwei, bei den Intervallen 3 : 4, 3 : 7, ... und 3 : 5, 3 : 8, ... drei und endlich bei den Intervallen 4 : 5, 4 : 9, ... und 4 : 7, 4 : 11 vier Stöße."

König hat diese secundären Stöße sehr vielfach wahrgenommen und eine ausführliche tabellarische Zusammenstellung der direkt beobachteten primären und secundären Stöße und Stoßtöne gegeben (a. a. O. S. 203—215), zu deren Reproduction hier der Platz fehlt. Sehr vollständig ließ sich das ganze System der secundären Stöße bei den Intervallen mit dem Grundtone c beobachten. „Man hörte nicht allein die Stöße des Einklanges der Stoßtöne zahlreich und deutlich bei den Intervallen 2 : 3, wo man sie sogar verfolgen kann, bis sie in ein Rasseln von 12 bis 16 übergehen, bei 2 : 5, 2 : 7 und selbst noch bei 2 : 9 bis zu etwa vieren, sondern auch die der Octave von m und m′ gebildet, bei 3 : 4, 3 : 5 bis zu etwa 6 oder 8, bei 3 : 7 und 3 : 8, die ersten schwächer als die letzteren, bis etwa 4, und bei 3 : 11 in der dritten Periode, bis 3 oder 4. Die Stöße der Duodecime von m und m′ werden nur in der ersten Periode bei den Intervallen 4 : 5 und 4 : 7 vernehmbar und lassen sich nur bis zu 3 oder 4 verfolgen."

Die Intervalle mit dem Grundtone c^{III} wurden in der ersten Periode durch eine starke Gabel für den Grundton und schwächere Gabeln für die höhern Töne gebildet; die secundären Stöße waren nur bei 2 : 3, 3 : 4 und 3 : 5 deutlich. „Ueber die Octave hinaus aber, mit den starken Gabeln der Octave c^{IV} bis c^{V}, hört man noch die Stöße der Stoßtöne nicht nur bei 2 : 5 und 2 : 7 und bei 3 : 8, sondern auch selbst bei 4 : 9." Die Beobachtungen bei diesen aus sehr hohen und starken Tönen gebildeten Intervallen werden übrigens sehr angreifend für die Ohren.

Bei genügender Anzahl und hinreichender Stärke gehen die secundären Stöße, gerade wie die primären, in einen Ton über, entgegen der von Helmholtz (Tonempfind. III, S. 245 u.

263) ausgesprochenen Ansicht. So läßt der Zusammenklang von 2048 (c^{IV}) und 2816 Schw. (8 : 11), ganz laut m = 768 Stöße (g^{II}) und m' = 1280 Stöße (e^{III}) hören, „außerdem vernimmt man aber auch noch ein ganz deutliches c^{II}, welches = 512 Schw., d. h. = 1280—768 Schw. ist, und ganz dasselbe Resultat erhält man beim Zusammenklange von 2048 und 3328 Schw. (8 : 13), bei welchem m = 1280 und m' = 768 Stößen ist." König hat die secundären Stoßtöne nur in diesen beiden Fällen, hier aber ganz laut und deutlich beobachtet.

Er bemerkt übrigens hinsichtlich der Beobachtung der secundären Stöße im Allgemeinen, „daß je schwächer sie sind, um so weniger dürfen sie eine gewisse Anzahl überschreiten, wenn sie gut vernommen werden sollen. Man muß daher nie vergessen, wenn man den höhern primären Ton verstimmt, um sie hervortreten zu lassen, daß die Verstimmung dieses Tones um eine Doppelschwingung stets 2, 3 oder 4 secundäre Stöße hervorruft. So darf man z. B. beim Intervall c : e diesen letzteren Ton nur höchstens um eine Doppelschwingung verstimmen, wenn die secundären Stöße deutlich vernehmbar sein sollen, sonst hört man von denselben nichts mehr."

Bisher hat man alle Stöße weiterer Intervalle zurückzuführen versucht auf Stöße zweier dem Einklange naher Töne. Man dachte sich, daß der erste Differenzton der primären Töne mit diesen letzteren selbst wieder Differenztöne gäbe, diese wieder nur mit den primären Tönen und dem ersten Differenztone und so fort, bis man auf zwei dem Einklange nahe Töne kam, die dann mit einander schlagen sollten. Zwar kam man durch dieses Verfahren immer auf die richtige Zahl von Stößen, man war aber gezwungen, stets die Existenz von Tönen vorauszusetzen, welche nicht nur selbst nicht gehört wurden, sondern die auch oft selbst wieder von gleichfalls unhörbaren Tönen erzeugt sein sollten. Da derartige Zwischentöne selbst bei so außerordentlich starken Tönen, wie König angewandt hat, nicht wahrnehmbar sind, so darf man wohl annehmen, „daß die Entstehung der secundären Stöße durch Combinationstöne so gut wie gar keine Wahrscheinlichkeit für sich hat."

Von den Stoßtönen ganz verschieden und in keiner Beziehung zu denselben stehend, auch viel schwächer als diese, sind die

Differenz- und Summationstöne, mit denen sich König demnächst beschäftigt. Helmholtz hat auf theoretischem Wege gezeigt, daß, „wenn irgendwo die Schwingungen der Luft oder eines andern elastischen Körpers, der von beiden primären Tönen gleichzeitig in Bewegung gesetzt wird, so heftig werden, daß die Schwingungen nicht mehr als unendlich klein betrachtet werden können, Schwingungen der Luft entstehen müssen, deren Tonhöhe gleich ist der Differenz und der Summe der Schwingungszahlen der primären Töne." Was zunächst die Differenztöne anlangt, so fallen dieselben für alle Intervalle $n : h\,n + m$, wenn m nicht viel größer als $\frac{n}{2}$ ist, mit den Stoßtönen zusammen, können daher hier nicht nachgewiesen werden. Wenn aber m viel größer ist als $\frac{n}{2}$, so sind die Stoßtöne $m' = n - m$, also nicht gleich der Differenz der Schwingungszahlen der primären Töne; bei diesen Intervallen muß man demnach die Differenztöne zu beobachten suchen. Es ist auch König gelungen, die Existenz dieser Differenztöne unzweifelhaft mittels der Stöße, die sie mit Hilfsgabeln geben, nachzuweisen. Wenn er die großen Gabeln c^{I} und h^{I} (256 und 480 Schw.) vor den Resonanzröhren tönen ließ, so fiel zuerst das starke Rasseln der 32 Stöße $m' = n - m$ in die Ohren. Wurde aber eine Gabel von 220 Schw. in eine größere Entfernung vom Ohr gehalten, so traten die vier Stöße mit dem Tone 224 (480—256) Schw. deutlich hervor. Ebenso konnte beim Zusammenklang von e^{I} und d^{II} der leise Ton e^{I} mittels einer Gabel von 324 Schw. und beim Zusammenklange von c^{I} und f^{II} das leise a^{I} mittels einer Gabel von 430 Schw. nachgewiesen werden.

Von den Summationstönen bemerkt Helmholtz selbst, daß „dieselben nur bei besonders günstigen Gelegenheiten, namentlich am Harmonium und an der mehrstimmigen Sirene leichter zu hören seien. Da indessen diese Instrumente keine einfachen Töne, sondern vielmehr an Obertönen reiche Klänge erzeugen, so ist das Auftreten von Tönen, deren Schwingungszahl gleich der Summe der Schwingungszahlen der primären Töne ist, noch kein Beweis für die Existenz der Summationstöne. Es ist aber König gelungen, diese Töne mit Hilfe einfacher Stimmgabeltöne zu erzeugen. „Stimmgabeln für die Töne c^{I}, e^{I}, g^{I}, c^{II}, mit Zinken

von 6 Mm. Dicke auf Resonanzkästen, wie sie gewöhnlich in den physikalischen Cabinetten gebräuchlich sind, bilden trotz ihrer schon ziemlich bedeutenden Intensität die Summationstöne nur so schwach, daß man Hilfsgabeln, welche mit ihnen Stöße geben, nöthig hat, um ihre Existenz zweifellos wahrzunehmen. Besitzt man eine Reihe von Stimmgabeln für die harmonischen Töne des Grundtones c, so sind besonders die Intervalle $c^{I} : g^{I}$: und g^{I} : c^{II} für den Nachweis der Summationstöne mittels der Stöße geeignet, da die Hilfsgabeln für dieselben sich leicht herstellen lassen, indem man die Gabeln der erwähnten Reihe für c^{II} und für den siebenten Oberton von c mit etwas Wachs verstimmt." Bei den kräftigen Gabeln, die König benutzte, waren aber die Summationstöne direkt wahrnehmbar; so hörte man bei $c^{I} : g^{I}$ deutlich e^{II} (256 und 384, e^{II} = 640 Schw.), welches mit e^{I} und g^{I} wieder die secundären Summationstöne von 896 und 1024 Schw. (c^{III}) bilden, die man durch ihre Stöße mit geeigneten Gabeln erkennt. Am geeignetsten für die Beobachtung der Differenz- und Summationstöne sind im Allgemeinen die Intervalle mit dem Grundtone c^{I} = 256 Schw., „da bei diesen einerseits das Rasseln der discontinuirlichen Stöße nicht mehr sehr, oder selbst gar nicht mehr störend ist, und andererseits die Stoßtöne wegen ihrer großen Tiefe nur eine sehr geringe Intensität haben."

Den Schluß der König'schen Arbeit bildet eine Untersuchung über die Natur der Stöße und ihre Wirkung, verglichen mit der Wirkung primärer Impulse. Gegenüber der von Helmholtz ausgesprochenen Ansicht, daß Stöße überhaupt keine Töne bilden können, daß Schwebungen einfacher Töne, ohne daß sich Obertöne oder Combinationstöne einmischen, „nur entstehen, wenn die beiden angegebenen Töne um ein verhältnißmäßig kleines Intervall von einander entfernt sind", und daß, „wenn ihre Entfernung auch nur zur Größe einer kleinen Terz wächst, ihre Schwebungen undeutlich werden", begründet König experimentell den Satz:

„Die Anzahl der Stöße und primären Impulse, bei welcher beide noch als gesonderte Impulse empfunden werden, ist dieselbe."

In der That gelang es mittels hoher Gabeln noch das an der Grenze der Hörbarkeit liegende Contra-C von 32 Schw. als Stoßton zu erzeugen. Er verwendete dazu eine Reihe Gabeln

von h^{IV} bis c^{V} und erhielt die Stoßtöne so kräftig, daß man nicht nur c und C aus ziemlicher Entfernung laut hörte, sondern auch alle Töne der Contra-Octave bis zum Contra-C deutlich wahrnahm.

Weiter findet König, daß „neben den als gesonderten Impulsen wahrnehmbaren Stößen, wie neben den in gleicher Weise vernommenen Impulsen, ... der Ton, der ihrer Anzahl zukommt, hörbar“ ist.

Es ließen nämlich die erwähnten hohen Gabeln immer das Rasseln oder Schwirren der Töne (32 bis 128 St.) mit den Stoßtönen zugleich hören. Letztere verschwanden, wenn das Ohr von den Gabeln entfernt wurde; es gelang aber nicht, die Stoßtöne ohne das Schwirren zu hören. Daß auch bis 128 primäre Impulse einzeln, als ein Rasseln, neben dem entsprechenden Tone gehört werden können, davon hat sich König mittels eines hölzernen Zahnrades von 128 Zähnen, 35 Mm. Dicke und 36 Cm. Durchmesser überzeugt, dessen Zähne er gegen ein federndes Brettchen von hartem Holze sehr stark aufschlagen ließ. Uebrigens ist die gleichzeitige Hörbarkeit der einzelnen Schläge und des aus ihrer Aufeinanderfolge entstandenen Tones, sowie auch das Aufhören der Hörbarkeit der ersteren, sobald ihre Zahl eine gewisse Grenze überschreitet, vollständig aus der von Helmholtz aufgestellten Hypothese des Höractes (Tonempfind. III, S. 226) erklärlich. Dieser zufolge giebt es nämlich im Ohre elastische Gebilde mit „starker Dämpfung“, welche namentlich der Wahrnehmung schnell vorübergehender, unregelmäßiger Erschütterungen dienen können, und ferner „schwächer gedämpfte elastische Körper“, die durch musikalische Töne von bestimmter Höhe viel stärker erregt werden, als von einzelnen Stößen. Jeder einzelne Stoß bringt nun auf ein Gebilde der ersten Art einen Eindruck hervor, so lange die Schläge nicht in kürzerer Zwischenzeit auf einander folgen, als zur Dämpfung der erregten Erschütterungen nöthig ist. Die durch die Aufeinanderfolge der Schläge hervorgerufene periodische Bewegung ist aber aus einer Summe von pendelartigen Schwingungen, d. h. einfachen Tönen, zusammengesetzt, deren jeder einen elastischen Körper der zweiten Art erregen kann. Je mehr die durch die einzelnen Schläge erzeugte Luftbewegung von der einfachen Pendelbewegung abweicht, desto größer ist die Vernehm-

barkeit der einzelnen Stöße und desto schwächer die Intensität des entstandenen Tones.

„Wie Stöße und primäre Impulse, können auch Intermittenzen eines Tones in einen Ton übergehen. Wenn die Schwingungen eines Tones periodisch an Intensität zu- und abnehmen, so gehen die periodischen Schwingungsmaxima bei genügender Anzahl auch in einen Ton über.“

Den ersteren Satz wies König nach mit Hilfe einer Scheibe von 20 Mm. Durchmesser, die einen Kreis mit großen Löchern trug und vor einer Stimmgabel rotirte. War die Rotationsgeschwindigkeit so groß, daß 128 Löcher (deren Abstand 3 mal so groß als ihr Durchmesser war) in der Secunde vor der Gabel c^{II} = 512 Schw. vorbei gingen, so hörte man den Intermittenzton c = 128 Schw., doch nur schwach. Dieser Ton aber wurde immer stärker, als bei gleicher Geschwindigkeit der Reihe nach die Gabeln c^{II}, g^{II} und c^{III} angewandt wurden; eine außerordentliche Stärke gewann dieser Ton endlich bei c^{IV} und c^{V}.

Den zweiten der beiden angegebenen Sätze bewies König, indem er eine Scheibe mit einem Kreise gleichweit abstehender Löcher von periodisch wechselndem Durchmesser in rasche Rotation versetzte und die Löcher durch ein Röhrchen anblies. Eine solche Scheibe trug drei Kreise mit je 96 Löchern, deren Durchmesser auf dem einen Kreise 16, auf dem zweiten 12, auf dem dritten 8 mal von 1 zu 6 Mm. zu- und abnahmen. Bei 8 Umdrehungen in der Secunde gab jeder Kreis den Ton g^{II} = 768 Schw., daneben aber hörte man auf den drei Kreisen auch laut und kräftig die Töne C, G und c.

Akustische Methode zur Messung der Beanspruchung ausgeführter Bauconstructionen.

In der Wochenversammlung des österreichischen Ingenieur- und Architekten-Vereins vom 23. December 1876 hielt der Ingenieur und Privatdocent an der Wiener technischen Hochschule Friedrich Steiner einen Vortrag über „eine neue Methode zur Messung der Beanspruchung ausgeführter Bauconstructionen.“ [1]) Es handelt sich zunächst um eine empfind-

[1]) Wochenschrift des österr. Ingenieur- u. Architekten-Vereins. II. Jahrg. Nr. 2, 4 u. 5. Auch separat u. d. T. „Das Tasometer“ Wien 1877.

liche Methode zur direkten Messung der an ausgeführten Brückenconstructionen auftretenden Kräfte. Man hat zu diesem Zwecke an die Stelle einzelner Theile Dynamometer eingeschaltet, oder auch, wie dies Dupuy gethan hat, mit Hilfe eines Fühlhebels direct die Ausdehnung und Zusammenziehung einzelner Stäbe gemessen und dadurch auf die Beanspruchung geschlossen. Die Resultate, welche aus diesen Versuchen erhalten wurden, zeigten, „daß die in den Gitterstäben einer Brücke hervorgerufenen Kräfte kaum die Hälfte der Werthe von jenen betrugen, die sich auf Grund der gewöhnlich zur Anwendung kommenden Formeln ergaben, und daß gegen die Mitte des Balkens jene Stäbe, welche nach den Unterstützungspunkten hin abfallen, Zugspannungen aufwiesen, während in den andern von entgegengesetzter Neigung Druckkräfte zur Geltung kamen, was den Hypothesen, welche die Theorie aufstellt, geradezu widerspricht." Deshalb schien nun eine direkte Messungsmethode vorzugsweise wünschenswerth. Die unharmonischen Töne eines Claviers, das bei plötzlich eingetretenem Witterungswechsel durch Verziehen des Holzes verstimmt worden war, brachten Steiner auf die Frage, ob es nicht möglich wäre, aus der Aenderung des Tones einen Schluß zu machen auf die Veränderung der Inanspruchnahme des Holzes. In der That hat schon Göbbel Anfang der sechziger Jahre versucht, die Größe der Spannung einzelner Eisenconstructionen durch die Töne daran angebrachter Eisendrähte direkt zu messen. „Zu diesem Ende befestigte er Drähte an Zugstangen. Jede Zugstange enthielt zwei Bolzenlöcher, das obere zum Aufhängen an einem Haken, das untere zum Anbringen einer Wagschale. Ueber dem untern Bolzenloche schraubte er einen Dorn ein. Letzterer selbst erhielt zwei Löcher, so daß die beiden Enden einer Claviersaite, welche außerdem durch ein oberes Bolzenloch gebracht war, durchgesteckt und um den Dorn gewunden werden konnten. Behufs der Möglichkeit des freien Schwingens der Saiten wurden zwei eiserne Stege auf die Stangen geschoben. Die Saiten wurden mittels eines Schlüssels durch Drehen des Dornes gespannt und dieser durch eine Zwinge festgestellt, die Tonhöhen durch Vergleichung mit den bekannten Tönen erklingender Stimmgabeln gemessen. Die Hauptresultate der Versuche waren, daß bei den Be- und Entlastungen jeder

6*

bestimmten Belastung ein bestimmter Ton, der mit der Belastung höher wurde, entsprach; daß die Temperatur zwischen 12 und 16° ohne wesentlichen Einfluß blieb; und daß um so kleinere Belastungsunterschiede merkbar wurden, je tiefer der Ton war." Steiner macht noch besonders auf folgenden Vorschlag Göbbel's aufmerksam: „Will man bei einer bereits ausgeführten Construction sich damit begnügen, nicht die Größe der Spannung selbst, sondern nur ungefähr das Verhältniß der Inanspruchnahme der einzelnen Theile durch die verschiedenen Belastungen festzustellen, so hat man die zu untersuchenden Constructionstheile einfach mit gleich starken Eisendrähten so zu versehen, daß dieselben alle gleich weit frei schwingen. Diese Drähte hat man sämmtlich, wenn die Construction nicht belastet, respective nur durch Eigengewicht belastet ist, auf denselben Ton, etwa C, zu stimmen. Der Constructionstheil, dessen Drähte bei den Belastungsproben den höchsten Ton erklingen lassen, wird verhältnißmäßig am meisten auf Zug in Anspruch genommen; der Constructionstheil, dessen Drähte den tiefsten Ton erklingen lassen, wird verhältnißmäßig am meisten auf Druck in Anspruch genommen. Auf diese Weise kann man wenigstens annähernd den Constructionstheil herausfinden, der zunächst einer Verstärkung bedarf."

Als Mängel dieses Verfahrens hebt Steiner hervor, „daß man zur Vergleichung der Tonhöhen an das Gehör des Experimentatores, das nur bei wenigen Personen die hierfür nöthige Empfindlichkeit besitzt, angewiesen ist, und diese Methode bei über die Brücke rollenden Eisenbahnzügen, deren Einfluß man constatiren will, absolut unbrauchbar sich erweisen dürfte; ferner daß nur die Zusammenziehung oder Ausdehnung des ganzen Stabes gemessen wird, nicht aber örtlich auftretende Spannungen bestimmbar sind."

Steiner hat nun, mit Beibehaltung des allgemeinen Principes diese Uebelstände zu beseitigen versucht. Sein Instrument, „Tasometer" oder Spannungsmesser genannt, besteht aus zwei Klammern von geeigneter Form, die in etwa 30 Centimeter Entfernung durch Klemmschrauben auf dem zu untersuchenden Stabe oder Stabestheile befestigt werden. Zwischen ihnen sind zwei Stahlbändchen, aus feinen englischen Uhrfedern gebildet, ausgespannt, die über ausgefeilte Stege laufen

und an der einen Klammer mit Schräubchen befestigt sind, während sie an der andern Seite durch Mikrometerschrauben beliebig gespannt werden können. An diesen Bändchen sind auf der Seite der ersten Klammer zwei feine Stahl-Schreibfederchen befestigt; außerdem trägt dieselbe Klammer eine gleichfalls mit einem Schreibfederchen versehene Stimmgabel. Mit derselben Klammer steht ein Rahmen in Verbindung, der eine Hülse trägt, in der eine Spiralfeder sitzt, die herausgezogen und am Ende eines berußten Glasplättchens befestigt werden kann. Dieses Plättchen läuft in Nuthen des Rahmens unter den drei neben einander liegenden Schreibfederchen hin; im Ruhezustand aber lehnt es sich gegen einen Keil, den man zwischen die Zinken der Stimmgabel und die beiden Bänder gezwängt hat. Zieht man diesen Keil mittels eines an ihm befestigten Fadens rasch heraus, so gerathen die Bänder, sowie die Stimmgabel in Schwingungen und die drei Schreibstiftchen beschreiben auf der rasch unter ihnen hingleitenden Glastafel Figuren, Phonogramme, welche ein Bild der Schwingungsverhältnisse geben. Die Gabel macht unter allen Umständen gleichviel Schwingungen, ihr Phonogramm ersetzt die Uhr. Je rascher ein Band schwingt, desto mehr Wellen seines Phonogrammes gehen auf die gleiche Zahl Wellen des Stimmgabel-Phonogrammes. Kennt man die Schwingungszahl der Stimmgabel, so ist es mittels der Phonogramme auch leicht, die Schwingungszahlen der beiden Bänder zu finden.

Hat sich der Stab gedehnt, so wird die ursprüngliche Schwingungszahl der Bändchen eine größere, hat er sich zusammengedrückt, eine kleinere werden. Hat der Stab sich gebogen, so wird, im Falle dies z. B. nach abwärts geschehen, das obere Bändchen verhältnißmäßig mehr an Tonhöhe und Schwingungszahl abnehmen, als das untere. Fertigt man noch ein Phonogramm, nachdem die Beanspruchung verschwunden ist, so überzeugt man sich, daß die Bändchen nicht durch ein Nachgeben an den Einspannungsstellen ihre Schwingungszahl verändert haben, was übrigens bei präciser Ausführung und geschickter Handhabung des Instrumentes nicht vorkommt.

Im Bezug auf die mathematische Theorie des Instrumentes, welche gestattet, aus den Beobachtungen direkt die Beanspruchung einer Faser des Querschnittes zu berechnen,

sowie auf die Ermittelung der Tonstärken und den Einfluß der Temperatur und die näheren Vorschriften für den praktischen Gebrauch, müssen wir auf die Steiner'sche Darstellung selbst erweisen. Hinzufügen wollen wir nur noch einen Beleg für die Empfindlichkeit des Instrumentes: Während des Vortrages war dasselbe auf eine 0,8 Centim. dicke, 5 Centim. breite Stahllamelle geschraubt, und der Stab an den Enden auf 50 Centim. unterstützt. Ein leichter Druck mit dem kleinen Finger der Hand genügte, den Ton des oberen Bändchens um etwa eine Quart herabzubringen.

Optik.

Fluorescenz.

Die Gültigkeit des Stokes'schen Gesetzes, daß das erregende Licht hinsichtlich seiner Brechbarkeit stets die obere Grenze des erregten bilde, ist vor einigen Jahren von E. Lommel in Erlangen in Zweifel gezogen worden, welcher fand, daß beim Naphthalinroth (Rose de Magdala) jeder absorptionsfähige homogene Lichtstrahl den ganzen Strahlencomplex des Fluorescenzlichtes hervorruft, gleichviel, ob der erregende Lichtstrahl hinsichtlich seiner Brechbarkeit oberhalb oder unterhalb der obern Grenze des Fluorescenzspectrums liegt. Vergl. dieses Jahrb. VII, S. 130 u. f. Diesem Satze ist später von Hagenbach und von Lubarsch widersprochen worden [1]), welche die ausnahmslose Gültigkeit des Stokes'schen Gesetzes behaupten; neuere Untersuchungen haben aber Lommel die Bestätigung seiner früheren Angabe geliefert [2]) und er ist daher geneigt, die gegentheiligen Resultate der genannten Forscher auf Rechnung „der Mangelhaftigkeit der von ihnen angewandten Methoden" zu setzen.

Die Versuche mit Naphthalinroth hat Lommel mit Natriumlicht, mit rothem Glas, mit homogenen Spectralfarben und nach einer von Hagenbach's Methoden angestellt.

Bei den Versuchen mit Natriumlicht wurde eine in

---

[1]) Hagenbach in Poggend. Ann. Bd. 146, S. 65, Lubarsch das. Bd. 153, S. 420.

[2]) Poggend. Ann. Bd. 159, S. 514.

einer cylindrischen Flasche von weißem Glase befindliche, nicht zu verdünnte alkoholische Lösung von Naphthalinroth durch das Licht eines Bunsen'schen Brenner's, in dessen Flamme nahe über dem Schlote eine Sodaperle eingeschoben war, auf die Art beleuchtet, daß zwischen Flamme und Flasche dicht hinter einander zwei Linsen von je 16 Cm. Brennweite und 75 Mm. Durchmesser aufgestellt waren, von denen die eine von der Flamme, die andere von der Flasche je um ihre Brennweite abstand. Diese Linsen entwarfen auf der Flaschenwand ein umgekehrtes gleichgroßes Bild der Flamme, welches seitlich auf der dem Beobachter zugekehrten Wölbung der Vorderhälfte der Flaschenwand aufgefangen wurde. Das Fluorescenzlicht wurde mittels eines Steinheil'schen Spectroskopes beobachtet, dessen Spalt möglichst nahe an die Flasche herangerückt und dessen Bunsen'sche Scala mittels eines Spiegels durch dieselbe Natriumflamme beleuchtet wurde, damit in dem dunkeln Zimmer keine andere Lichtquelle wirke. Das Spectrum des Fluorescenzlichtes wurde dann sichtbar vom Roth (35 der Bunsen'schen Scala) bis Gelbgrün, erstreckte sich also nach der brechbareren Seite noch beträchtlich über die vermöge des an der Flaschenwand zerstreuten Lichtes gleichzeitig schwach sichtbare Linie D (50) hinaus. Die Kohlenwasserstoffflamme allein giebt dieses Spectrum nicht; denn rückt man, während man durch das Spectroskop blickt, die Sodaperle aus der Flamme, so verschwindet des Fluorescenzspectrum gänzlich. Das Glühlicht des Platindrahtes konnte auch nicht die Ursache des Fluorescenzspectrums sein, denn es kam bei den Versuchen ein Bild der Sodaperle überhaupt nicht zu stande, und als reiner Platindraht in die sonst leere Flamme gehalten wurde, blieb das Gesichtsfeld des Spectroskops völlig dunkel. Da das Natrium außer der Doppellinie D noch ein schwaches continuirliches Spectrum liefert, welches möglicherweise die beobachtete Fluorescenz hervorrufen könnte, so wurde in einem dunkeln Pappschirm eine Oeffnung ungefähr von der Höhe und Breite der Bunsen'schen Flamme ausgeschnitten und durch ein weißes stearingetränktes Papierblatt verschlossen. Dahinter wurde eine Kerzenflamme in solcher Entfernung aufgestellt, daß das Spectrum der beleuchteten Papierfläche noch etwas heller erschien, als das continuirliche Spectrum der vom Spalt ebensoweit wie

das Papierblatt entfernten Natriumflamme. Als nun das Bild der beleuchteten Papierfläche ganz ebenso wie vorher auf der Flaschenwand entworfen wurde, war die erregte Fluorescenz, obwohl in der Nähe dem bloßen Auge erkennbar, zu schwach, um durch das Spectroskop wahrgenommen zu werden. „Daraus folgt, daß das noch schwächere continuirliche Spectrum der Natriumflamme die beobachtete Fluorescenz nicht hervorgerufen haben kann.“ Den von Hagenbach hervorgehobenen Umstand, daß das von Natriumlicht erregte Fluorescenzlicht rothgelb ist im Vergleich zu dem von weißem Licht erzeugten, erklärt Lommel durch die Schwäche der Fluorescenz. Wenn man das Sonnenlicht auf die Oberfläche der Flüssigkeit projicirt, so gewahrt man überall da, wo die Fluorescenz schwach ist, namentlich im Blau, Violett und Ultraviolett dieselbe röthliche Färbung, wie vor der Linie D; nur die hellste Partie von D bis b zeigt das leuchtende Orangegelb. „Je geringer die Absorptionsfähigkeit einer homogenen Lichtgattung und demnach ihr Vermögen, Fluorescenz hervorzurufen, ist, desto größer ist das Verhältniß des aus dem Innern der Substanz kommenden Fluorescenzlichtes zu dem von der Oberfläche ausgestrahlten. Das aus dem Innern dringende Fluorescenzlicht ist aber durch Absorption modificirt, und zwar ist es, da das Naphthalinroth die brechbareren Strahlen seines eigenen Fluorescenzlichtes energisch absorbirt, mehr röthlich gefärbt.“ Auf Grund seiner Versuche spricht daher Lommel den Satz aus: Das D-Licht der Natriumflamme (50) erregt beim Naphthalinroth nicht nur die weniger brechbaren Strahlen des Fluorescenzlichtes (von 35 bis 50), sondern auch die brechbareren (von 50 bis 55).

Bei den Versuchen mit rothem Glas ließ Lommel das vom Heliostaten reflectirte Sonnenlicht erst durch eine Oeffnung gehen, die durch vier Platten aus Kupferüberfangglas geschlossen war, dann mußte das 6,5 Cm. dicke Bündel Sonnenstrahlen noch durch ein rothes Glas gehen, um nachher durch eine Linse auf der Flaschenwand zu einem kleinen Lichtfleck concentrirt zu werden. Dieser kleine fluorescirende Fleck wurde durch das Spectroskop beobachtet, dessen Scala durch Gaslicht, welches ebenfalls durch rothes Glas gegangen war, beleuchtet wurde. „Der brechbarere Theil des Fluorescenzspectrums war

sehr schön mit grünlicher Färbung bis 55 sichtbar, während im Spectrum des erregenden Lichtes, selbst wenn man die ganze verfügbare Lichtmenge mittels der Linse auf dem Spalte des Spectroskopes concentrirte, die Absorption bei 45 begann und bei 47 vollständig wurde." Daß Hagenbach bei Anwendung von zwei rothen Gläsern das Fluorescenzlicht nicht zu sehen vermochte, sucht Lommel dadurch zu erklären, daß derselbe „eine zu geringe Lichtmenge einwirken ließ und den Spalt des Spectroskopes der fluorescirenden Flüssigkeit nicht hinlänglich nahe brachte." Um auch den Einwand zu beseitigen, das durch die fünf rothen Gläser etwa durchgegangene grüne oder blaue Licht könnte die Ursache der Fluorescenz sein, breitete Lommel das durch die ersten vier Gläser gegangene Licht zu einem Spectrum aus, blendete den unsichtbaren Theil, der die grünen und blauen Strahlen hätte enthalten müssen, ab, ließ den rothen Theil, der sicher nur Strahlen vor 47 enthielt, durch das fünfte rothe Glas gehen und vereinigte ihn wieder durch eine Linse. Obwohl das Fluorescenzlicht ungleich schwächer war als früher, wegen der viel geringeren Menge des erregenden Lichtes, so war dasselbe gleichwohl für das an die Dunkelheit gewöhnte Auge noch bis 55 deutlich erkennbar. „Es steht demnach fest, daß orangerothes Licht (vor 47) beim Naphthalinroth auch den brechbareren grüngelben Theil des Fluorescenzlichtes (bis 55) zu erregen im Stande ist.

Bei den Versuchen mit homogenen Spectralfarben ließ Lommel das Licht aus einer bestimmten Gegend eines horizontalen Sonnenspectrums durch einen verticalen Spalt von 1/2 Mm. Breite gehen, um es dann durch eine Linse zu concentriren und auf der Flaschenwand einen kleinen fluorescirenden Lichtfleck zu erzeugen, den er mit dem Spectroskop beobachtete. Um das erregende Licht nach seiner Brechbarkeit beobachten zu können, war auf die Flaschenwand ein weißes Papierstückchen geklebt, das durch eine geringe Drehung der Flasche um eine verticale Achse an die Stelle des Lichtfleckes gebracht werden konnte und nun das einfallende Licht durch diffuse Zurückwerfung mit großer Lichtstärke in das Spectroskop gelangen ließ. Der Spalt des letzteren war so weit, daß sein scharf begrenztes homogenes Bild etwa halb

so breit erschien, als der Zwischenraum zweier Scalastriche; zur Bezeichnung des erregenden Lichtes wurde stets der auf der brechbareren Seite des Spaltbildes liegende Theilstrich gewählt. In dem kritischen Theile des Spectrums wurden dabei folgende Resultate gewonnen:

Erregendes Licht		Fluorescenzlicht	
41	. . .	35—55	äußerst schwach
42	. . .	35—55	sehr schwach
43	. . .	35—55	schwach
44	. . .	34—56	stärker
45	. . .	34—56	stärker
46	. . .	33—57	noch stärker
47	. . .	33—57	noch stärker
48	. . .	33—57	sehr hell
49	. . .	33—57	sehr hell
50	. . .	33—57	sehr hell
51	. . .	33—57	glänzend hell
52	. . .	33—57	glänzend hell

u. s. w.

Mit concentrirtem weißen Sonnenlicht erregt, beginnt das Fluorescenzspectrum schon schwach bei etwa 28 und ist noch bis 60 schwach sichtbar; bei den viel schwächeren Erregungen durch homogenes Licht waren diese lichtschwächsten Partien nicht sichtbar. Lommel hebt namentlich hervor, „daß auch die schwach erregenden blauen Strahlen das Fluorescenzspectrum nur in derselben Ausdehnung sehen lassen wie die rothen bei 44 und und 45" und kommt dann zu dem Satze, „daß jeder erregungsfähige homogene Lichtstrahl beim Naphthalinroth sämmtliche Strahlenarten des Fluorescenzlichtes hervorruft, sowohl diejenigen, welche eine größere oder gleiche, als diejenigen, welche eine kleinere Wellenlänge als er selbst besitzen.''

Wir übergehen hier die weiteren Angaben Lommel's über die zweckmäßigste Art, das Sonnenspectrum zu entwerfen, ebenso wie seine Versuche nach der zweiten von Hagenbach angegebenen Methode, bei denen er übrigens wenn als erregendes Licht Orange nahe von D, etwa den Theilstrichen 48 bis 50 der Bunsen'schen Scala entsprechend, gewählt wurde, das Fluorescenzspectrum auch nach der brechbareren Seite hin merklich über den schmalen Streifen des erregenden Lichtes

hinausragen sah, wobei die grünlichgelbe Farbe dieses brechbareren Theiles im Gegensatz zu dem reinen Orange des erregenden Lichtes besonders auffiel. Dagegen gedenken wir noch kurz der Versuche, die er mit noch anderen fluorescirenden Substanzen außer Naphthalinroth angestellt hat.

Beim Chlorophyll ergab sich bei Anwendung homogener Spectralfarben, „daß jeder wirksame Strahl, und namentlich jeder Strahl zwischen B und C, das ganze von B bis C reichende Fluorescenzspectrum hervorruft;“ das Stokes'sche Gesetz gilt also hier nicht.

Versuche mit Eosin (Tetrabromfluoresċinkalium). Im festen Zustande bildet das im Handel vorkommende Eosin ein röthliches Pulver, vermischt mit goldgrün schimmernden Krystallblättchen. Die wässrige oder alkoholische Lösung läßt in concentrirtem Zustande nur das äußerste Roth durch und ist fast undurchsichtig; bei mittler Concentration erscheint sie schön granat- oder morgenroth, bei großer Verdünnung rosenroth. Bei starker Concentration beginnt die Absorption schwach bei C (34) und wird vollständig bei 39, von da das ganze übrige Spectrum auslöschend. Bei mittler Concentration zeigt sich ein dunkler Streifen von 68—81, vollständig schwarz von 72—79; unmittelbar hinter F (90—95) liegt ein zweiter, weniger dunkler Streifen, vom ersten getrennt durch einen Zwischenraum, in dem die Absorption ziemlich stark ist, daher bei wachsender Concentration beide Streifen in einen einzigen zusammenfließen. Blau und Indigo werden nur schwach absorbirt, erst bei G beginnt die Absorption wieder stärker zu werden und erreicht bei H ein drittes Maximum. In ganz verdünnten Lösungen zeigt sich nur zwischen 73 und 79 ein schattenartiges Band, am dunkelsten in der Gegend von 76.

„Die Eosinlösung fluorescirt sehr stark mit schön erbsengrüner Farbe. Projicirt man, mit Quarz-Linse und Prisma, das Sonnenspectrum auf die Oberfläche der Flüssigkeit, so sieht man die Fluorescenz unmittelbar hinter D beginnen und sich bis über das ganze übrige Spectrum bis weit ins Ultraviolett erstrecken. Die drei Maxima der Fluorescenz entsprechen genau denjenigen der Absorption; sie stehen erbsengrün auf bräunlichgrünem Grunde; alle schwächer fluorescirende Regionen des Spectrums (50—65, Blau, Indigo, Ultraviolett)

zeigen nämlich diesen letzteren Farbenton." Das Spectrum des Fluorescenzlichtes enthält Roth, Orange, Gelb und Grün und erstreckt sich von 28 bis 77. Ein schwacher dunkler Streifen zwischen 53 und 59 zerlegt es in zwei Theile mit den hellsten Stellen bei 49 und 65. Auch beim Eosin besteht die Stokes'sche Regel nicht, vielmehr ergaben die Versuche mit reinen Spectralfarben, daß jeder wirksame Strahl das ganze Fluorescenzspectrum, sowohl die weniger, als die stärker brechbaren Strahlen, hervorruft. Das Eosin ist zum Nachweise dieser Thatsache noch geeigneter als das Naphthalinroth, weil bei ihm das Spectrum des Fluorescenzlichtes ein breiteres Gebiet umfaßt, daher bei Anwendung des am wenigsten brechbaren erregenden Lichtes nach der brechbareren Seite hin beträchtlich über dieses hinausragt.

Weiter wurden Versuche mit Chamäleinroth, Chamäleinblau und Chamäleingrün angestellt. Mit dem Namen „Chamälein" bezeichnet Dr. V. Grießmayer, Docent am Polytechnicum in München, ein Paar von ihm vor längerer Zeit durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Azobenzol in zugeschmolzener Glasröhre hergestellte Substanzen. In Folge eines Unfalls wurde so wenig gewonnen, daß die Elementar-Zusammensetzung nicht sicher ermittelt werden konnte. Von diesen Substanzen, die Grießmayer Lommel übersandt hatte, besteht die eine, welche Grießmayer für Azotriphenylblau ($C_{18}H_{15}N_3$) hält, aus beinahe schwarzen, kupferroth glänzenden Krystallen und giebt mit Alkohol eine dunkelblaue Lösung; die andere aber, in welcher Hydrazotriphenylroth ($C_{18}H_{17}N_3$) vermuthet wird, besteht aus violettschwarzen Körnchen und löst sich in Alkohol mit schön violettrother Farbe. Durch Wasserstoffaufnahme geht der blaue Körper, das Chamäleinblau, in den rothen, das Chamäleinroth über, und aus letzterem lassen sich durch verschiedene Reagentien wieder anders gefärbte Producte ableiten.

Das Absorptionsspectrum der ätherischen Lösung des Chamäleinrothes zeigt bei mäßiger Concentration drei dunkle Streifen im grünen Theile, den stärksten im Gelbgrün (Maximum bei 57), einen schwächern im Grün bei E (Maximum bei 72) und einen noch schwächeren im Blaugrün vor F (Maximum bei 88). Bei wachsender Concentration verschmelzen zunächst die beiden ersten Streifen; bald gesellt sich

auch der dritte zu ihnen, und es bleiben nur Roth, Blau und Violett übrig. Bei sehr starker Concentration wird nur Roth vor C durchgelassen.

Mit weißem Licht erregt, fluorescirt die ätherische Chamäleinroth-Lösung schön orangegelb, doch nicht so lichtstark und gesättigt wie Naphthalinroth. Läßt man die erregenden Strahlen durch ein blaues Glas gehen, so ist das Fluorescenzlicht lehmgelb. Im Spectrum, welches mit Quarzapparaten auf die Flüssigkeit projicirt wird, beginnt die Fluorescenz etwas hinter C, etwa bei 40, und reicht ziemlich weit in's Ultraviolett, wobei drei Maxima, entsprechend den Absorptionsmaximis, hervortreten, das stärkste hinter D, eines zwischen E und b, das schwächste vor F. Das Spectrum des Fluorescenzlichtes wird durch einen fast dunkeln Zwischenraum (von 58 bis 63) in zwei Theile getrennt, von denen der weitaus hellere, von 30 bis 58, Roth, Orange, Gelb und Grüngelb umfaßt und durch ein dunkleres Band (43 bis 51, am dunkelsten bei 44) wieder in eine rothe und eine gelbe Partie geschieden wird. Der andere Theil beginnt bei 63 und erstreckt sich durch Grün, Blau und Indigo etwa bis 120. Diese beiden Theile des Fluorescenzspectrums verhalten sich nun dem erregenden Lichte gegenüber ganz verschieden: der zweite, brechbarere Theil gehorcht nämlich der Stokes'schen Regel, der erste gehorcht ihr nicht. „Läßt man nämlich die einzelnen homogenen Strahlen eines reinen lichstarken Spectrums, von den brechbarsten angefangen, der Reihe nach einwirken, so beobachtet man, daß das Fluorescenzspectrum, so lange sich das erregende Licht im Bereiche seines zweiten Theiles bewegt, die obere scharf abgeschnittene Grenze des jeweiligen Fluorescenzspectrums bildet; das Fluorescenzlicht wird hier durch das erregende Licht gleichsam zurückgeschoben. Sobald aber das erregende homogene Licht in den Bereich des ersten Theiles des Fluorescenzspectrums eintritt, hört das Zurückschieben auf; jeder homogene Strahl zwischen 41 und 48 erregt den ganzen ersten Theil des Fluorescenzspectrums von 30 bis 58."

Die dunkelblaue Lösung des Chamäleinblau zeigt drei Maxima der Absorption, ein starkes im Gelb bei 56, ein schwächeres im Roth bei 45, ein sehr schwaches im Grün vor

E bei 69. Sie fluorescirt schwach mit schmutzig fleischröthlicher Farbe; das auf sie projicirte Spectrum zeigt im Blau, Violett und Ultraviolett sehr schwache Fluorescenz, erst vor F ist dieselbe mit röthlich brauner Farbe deutlich. Drei Maxima entsprechen denen der Absorption, eines im Roth (bei 45), das zweite, stärkste (56) orange, das dritte (69) bräunlichgelb auf röthlichbraunem Grunde. Das vollständige, durch weißes Sonnenlicht erregte Fluorescenzspectrum zerfällt in drei Theile, einen rothen (am hellsten zwischen 35 und 42), einen gelben, der am hellsten ist (Maximum bei 54), und einen dritten, aus Grün, Blau, Violett bestehend, am hellsten im Grün zwischen 70 und 76. Das Ganze reicht von 23 bis 150. Die zwei dunkeln Zwischenräume haben ihre Minima bei 45 und 60. Von diesen drei Regionen des Fluorescenzspectrums folgen nun die erste und die dritte dem Stokesschen Gesetz, die mittlere aber nicht. „Läßt man nämlich die reinen Spectralfarben, vom äußersten Violett anfangend, der Reihe nach einwirken, so wird die dritte Region zurückgeschoben, das Zurückweichen hört aber auf, sobald das erregende Licht in den Bereich der zweiten Region eintritt, denn jeder Strahl von 60 bis 45 erregt die beiden ersten Theile des Fluorescenzspectrums in ihrer ganzen Erstreckung von 30 bis 47; vor 45 aber ist nur noch rothes Fluorescenzlicht wahrnehmbar und hier beginnt das Zurückschieben wieder, indem jeder dieser rothen Strahlen nur denjenigen Theil des Fluorescenzspectrums hervorruft, der weniger brechbar ist als er selbst."

Endlich hat Lommel durch Auflösung des festen Chamäleinroths in verdünnter Schwefelsäure eine schön blaugrüne Flüssigkeit, das Chamäleingrün, hergestellt, welche prachtvoll karminroth fluorescirt. Die Fluorescenz ist hier noch prachvoller als beim Chlorophyll und selbst in einer äußerst verdünnten, beinahe wasserhellen Lösung noch mit auffallender Lichtstärke wahrnehmbar. Das Absorptionsspectrum zeigt drei dunkle Streifen im Roth, Gelb und Grün (Maxima bei 39, 52 und 68). Entwirft man ein Sonnenspectrum auf der Flüssigkeit, so sieht man die Fluorescenz etwas hinter B beginnen; drei helle Streifen, den Absorptionsstreifen entsprechend, leuchten roth mit abnehmender Lichtstärke. Hinter dem dritten

Streifen wird die Fluorescenz sehr schwach; auch ist sie hier nicht mehr roth, sondern grünlichgrau; im Blau wird sie wieder stärker, wobei sie den grünlichgrauen Ton, nur immer mehr ins Graue ziehend, beibehält, erreicht ein Maximum bei H und erstreckt sich noch weit ins Ultraviolett. Das vollständige Fluorescenzspectrum besteht aus zwei durch einen dunkeln Zwischenraum getrennten Theilen, einem rothen (von 28 bis 42) und einen viel lichtschwächeren von 49 bis ans violette Ende (165). „Die Untersuchung mit den einzelnen Spectralfarben ergab, daß der zweite Theil des Fluorescenzspectrums durch das erregende Licht zurückgeschoben wird, der erste dagegen nicht. Jeder rothe Strahl zwischen 30 und 42 erregt nämlich den ganzen rothen Theil des Fluorescenzspectrums von 30 bis 42."

Lommel faßt schließlich das Ergebniß seiner Untersuchungen in den folgenden Sätzen zusammen.

„1) Es giebt zwei Arten von Fluorescenz.

Bei der ersten Art ruft jeder erregungsfähige homogene Lichtstrahl, der vermöge seiner Brechbarkeit innerhalb der Grenzen des Fluorescenzspectrums oder eines bestimmten Gebietes desselben fällt, nicht blos Strahlen von größerer und gleich großer, sondern auch solche von kürzerer Wellenlänge hervor, und zwar letztere soweit sie dem betreffenden Gebiet angehören.

Bei der zweiten Art ruft jeder erregungsfähige homogene Lichtstrahl nur diejenigen Strahlen des Fluorescenzspectrums hervor, welche eine größere oder mindestens gleichgroße Wellenlänge besitzen als er selbst.

2) Es giebt Körper, welchen nur die erste Art der Fluorescenz eigen ist; bei ihnen wird durch jeden erregungsfähigen homogenen Lichtstrahl stets das ganze Fluorescenzspectrum wachgerufen. Dieselben sind demnach der Stokes'schen Regel nicht unterworfen. Dahin gehören das Naphthalinroth, das Chlorophyll und das Eosin.

3) Es giebt Körper, welche nur die zweite Art der Fluorescenz besitzen und welche demnach in der ganzen Ausdehnung ihres Fluorescenzspectrums der Stokes'schen Regel gehorchen. Hierher scheint die Mehrzahl der bisher untersuchten fluorescirenden Substanzen gezählt werden zu müssen.

4) Es giebt Körper, welche beide Arten von Fluorescenz besitzen, so daß einem gewissen Gebiete ihres Fluorescenzspectrums die erste Art, den übrigen Theilen die zweite Art der Fluorescenz eigen ist. Dieselben gehorchen also nur theilweise der Stokes'schen Regel. Dahin gehören das Chamäleinroth, das Chamäleinblau und das Chamäleingrün."

Einer späteren Arbeit Lommel's „Ueber die Intensität des Fluorescenzlichts" [1]) können wir hier nur kurz gedenken. Da das Fluorescenzlicht nicht blos von der Oberfläche, sondern auch aus dem Innern der fluorescirenden Substanz kommt, so ist die absorbirende Wirkung der letzteren, ihre Concentration, die Tiefe der strahlenden Schicht, die Entfernung, aus welcher beobachtet wird, und anderes mehr von Einfluß nicht nur auf die absolute Intensität des Fluorescenzlichtes, sondern auch auf die relative Intensität seiner Bestandtheile und demnach seine Farbenmischung. Ausgehend von dem aus der Erfahrung abstrahirten Grundgesetz, daß die Menge des Fluorescenzlichtes, welches ein Volumenelement einer fluorescirenden Substanz ausstrahlt, proportional ist der von ihm absorbirten Menge des erregenden Lichtes, sucht Lommel jene Einflüsse durch Rechnung näher zu bestimmen. Er findet dabei zunächst die folgenden zwei, bereits erfahrungsmäßig bekannten Sätze:

„Im fluorescirenden Spectrum entspricht jedem Maximum der Absorption ein an derselben Stelle gelegenes Maximum der Fluorescenz. Die Intensitätsunterschiede der Fluorescenzmaxima sind jedoch weniger schroff als die der Absorptionsmaxima, d. h. die schwächern Maxima treten im fluorescirenden Spectrum verhältnißmäßig stärker hervor als im Absorptionsspectrum."

„Mit wachsender Concentration nimmt die Intensität des Fluorescenzlichts anfangs bis zu einem Maximum zu und dann wieder ab."

Weiter ergiebt sich, daß „das Verhältniß des von einer oberflächlichen Schicht ausgesendeten Fluorescenzlichtes zu dem aus dem Innern kommenden mit wachsender Absorption größer" und ferner „das Verhältniß des von der oberflächlichen Schicht

---

[1]) Poggend. Ann. Bd. 160, S. 75.

herrührenden Fluorescenzlichtes zu dem aus größerer Tiefe kommenden um so kleiner wird, aus je größerer Entfernung man beobachtet." Mit wachsender Absorptionsfähigkeit der erregenden Strahlen ändert sich die Farbenmischung des Fluorescenzlichts, „indem dessen stärker absorbirbare Bestandtheile einen verhältnißmäßig größeren Antheil an seiner Zusammensetzung gewinnen." Man kann daher auch sagen: „Das Intensitätsverhältniß der einzelnen Farben im Spectrum des Fluorescenzlichtes nähert sich, indem man zu stärker erregenden Strahlen übergeht, demjenigen im typischen Fluorescenzspectrum. Projicirt man daher ein Sonnenspectrum auf die fluorescirende Substanz, so tritt die ihr eigenthümliche Fluorescenzfarbe am reinsten an den Stellen der Fluorescenzmaxima hervor, während sie in den schwächer fluorescirenden Partien eine andere durch verhältnißmäßiges Zurücktreten der stärker absorbirbaren Bestandtheile modificirte Nüance zeigt." Diese Erscheinung kann man, wie bereits erwähnt, am Naphthalinroth und ebenso auch am Eosin beobachten; bei letzterem zeigen die Maxima im fluorescirenden Spectrum eine hell erbsengrüne, die minder lichtstarken Stellen eine mehr bräunlichgrüne Färbung. Mit wachsender Concentration ferner ändert sich die Farbenmischung derart, „daß die stärker absorbirbaren Bestandtheile immer mehr gegen die minder absorbirbaren zurücktreten."

Die Betrachtungen über die Intensität des Fluorescenzlichtes, durch welche Lommel zu diesen Ergebnissen gelangt, sind unabhängig von jeder Theorie der Fluorescenz und stehen namentlich auch mit der Lommel'schen Theorie in keinem unmittelbaren Zusammenhange.

Von Interesse sind einige von Dr. G. Berthold in Ronsdorf veröffentlichte Notizen zur Geschichte der Fluorescenz [1]), die theilweise schon von Priestley, J. C. Fischer (Gesch. der Physik, 1802) und E. Wilde (Gesch. der Optik, 1838) mitgetheilt worden, aber im Allgemeinen wenig bekannt sind.

Die Fluorescenz des Aufgusses von Grießholz (blaues Sandelholz, lignum nephriticum, von einem zur Zeit noch unbekannten Baume in Mexico stammend) wurde zuerst von Nic. Monardes, dann von A. Kircher, Rob. Boyle, Newton,

---

[1]) Poggend. Ann. Bd. 158, S. 620.

Mariotte, Christian Wolf, P. van Musschenbroek (1762) und C. Wünsche (Versuche u. Beob. über die Farben des Lichtes. 1792) beobachtet. Musschenbroek bemerkte auch, daß Petroleum dieselbe Erscheinung zeige.

Grimaldi ließ in der Dunkelkammer mittels einer Glaslinse einen Lichtkegel auf den im durchgehenden Lichte gelb erscheinenden Aufguß des Lignum nephriticum fallen, wobei die Flüssigkeit im Innern blau gefärbt erschien. Grimaldi denkt sich, daß die von der nephritischen Substanz reflectirten Strahlen so modificirt werden, daß sie blau erscheinen, während die durch die Poren dieser Substanz hindurchgehenden eine gelbe Färbung annehmen.

Newton war der Erste, der diesen Aufguß in homogenem Lichte untersuchte; derselbe versuchte auch eine Erklärung der Erscheinung zu geben, indem er aus dem Umstande, daß beim Abschneiden der auffallenden blauen Lichtstrahlen die blaue Farbe und beim Abhalten der rothen und gelben Strahlen die gelbe Farbe verschwindet, den Schluß zieht, daß nicht die Flüssigkeit eigentlich den Strahlen eine gelbe und blaue Färbung ertheilt, sondern nur diejenigen Strahlen reichlicher durchläßt, die vorher roth waren, und die früher blauen reichlicher reflectirt.

Mariotte, der die Fluorescenz des Grießholzes mit der blauen Farbe der Luft vergleicht, die durch Rauch leicht getrübt sei, sagt noch, daß der Stein „Gyrasole“ (nach Goethe's Farbenlehre vitrum astroides, Opalglas) dieselben Farben zeige.

Nach der Angabe von Th. Young hat ferner Murray dieselbe Erscheinung bei der innern Rinde der Esche beobachtet.

Die Fluorescenz eines Aufgusses der frischen Rinde der Roßkastanie hat Goethe (Nachträge zur Farbenlehre Nr. 10) beschrieben und dabei erwähnt, daß Döbereiner die Fluorescenz an einem Aufgusse des lignum Quassiae (von Quassia excelsa Swartz) beobachtet habe.

Interferenz des gebeugten Lichtes.

Unter dieser Bezeichnung faßt E. Lommel eine Reihe von Erscheinungen zusammen, von denen die bisher bekannten als „Farben dicker Platten“ oder als „Interferenzen diffusen Lichtes“ beschrieben worden sind. [1])

---

[1]) Sitzungsber. der phys.-medicinischen Societät in Erlangen. —

Die „Farben dicker Platten“ hat zuerst Newton unter folgenden Umständen beobachtet. Im dunkeln Zimmer fällt durch eine kleine in einem weißen Papierschirm angebrachte Oeffnung ein dünnes Bündel Sonnenstrahlen auf einen Hohlspiegel aus belegtem Glas, dessen Krümmungsmittelpunkt gerade auf die Oeffnung fällt. Fällt die Achse des Spiegels mit der Richtung der Strahlen zusammen, so daß diese nach der Reflexion wieder durch die Oeffnung gehen, so zeigt sich diese von kreisförmigen Ringen umgeben, welche bei Anwendung homogenen Lichtes abwechselnd hell und dunkel, im weißen Lichte aber farbig erscheinen. Neigt man allmälig die Achse des Spiegels gegen die Richtung der Strahlen, so daß die reflectirten Strahlen nunmehr auf dem Schirme seitlich von der Oeffnung ein Bild derselben entwerfen, so erweitert sich das Ringsystem; sein Mittelpunkt aber fällt mit dem Punkte zusammen, in welchem die Achse des Spiegels den Schirm trifft, liegt also in der Mitte zwischen der Oeffnung und ihrem Bilde. Durch die beiden letzteren geht jetzt ein weißer Kreis, der von dem farbigen Ringsystem umgeben ist. Erreicht die Neigung des Spiegels 10—15 Grad, so sind nur noch die hellsten Theile der Ringe in der Nähe der Oeffnung und ihres Bildes sichtbar. Da diese Ringe durch Entfernen der Belegung von der Hinterfläche des Spiegels sehr schwach werden und ein Metallspiegel dieselben gar nicht zeigt, so glaubt Newton, daß beide Flächen des Glasspiegels zu ihrer Entstehung nothwendig seien. Ferner fand er, daß die Durchmesser der hellen Ringe sich wie die Quadratwurzeln aus den geraden Zahlen, die der dunkeln wie die Wurzeln aus den ungeraden Zahlen verhalten; daß diese Durchmesser dem Krümmungshalbmesser des Spiegels direkt und der Quadratwurzel aus der Glasdicke umgekehrt proportional sind und um so kleiner werden, je kleiner der Brechungsindex der Glassorte ist, aus welcher der Spiegel besteht.

Bei Wiederholung der Newton'sche Versuche bemerkte der Herzog von Chaulnes 1755, daß die Ringe weit glänzender auftraten, als zufällig sein Hauch den Spiegel getrübt hatte, nnd von nun an nahm er eine solche Trübung, und zwar mit

Carl's Repert. XII, S. 226. — Poggend. Ann. Ergänzungs- Bd. VIII, S. 82 und 225.



verdünnter Milch, absichtlich vor. Er gab auch dem Versuche eine verbesserte Anordnung, indem er mittels einer Linse das von einem Heliostaten kommende Sonnenlicht im Mittelpunkte der Oeffnung des Schirmes concentrirte, so daß nun eine größere Lichtmenge durch dieselbe ging, wodurch der Glanz der Erscheinung wesentlich erhöht wurde. Der Herzog von Chaulnes zeigte auch, daß die Ringe entstehen, wenn vor einem Metall-Hohlspiegel eine getrübte Glimmerplatte aufgestellt wird, und später beobachtete der ältere Herschel solche Ringe, als ein feines Pulver (Puder) vor dem Spiegel in die Luft gestreut wurde.

Newton beobachtete die Erscheinung auch subjectiv, indem er nach Entfernung des Schirmes sein Auge an die Stelle brachte, wo die Ringe sich gezeigt hatten. Er sah dabei den Spiegel von prachtvollen Streifen bedeckt, die sich je nach der Bewegung des Auges erweiterten oder zusammenzogen oder ihre Richtung änderten. Aehnliche Streifen nahm auch 1829 Whewell wahr, als er neben einer Kerzenflamme vorbei so in einen ebenen trüben Spiegel blickte, daß die Bilder der Flamme und des Auges nahe bei einander erschienen; das Flammenbild liegt dann inmitten eines Bündels farbiger Streifen, welche auf der durch Flamme und Auge senkrecht zum Spiegel gelegten Ebene rechtwinklig stehen. Eine Theorie dieser Whewellschen Streifen wurde zuerst (1849) von Schläfli, später (1851) sehr ausführlich von Stokes gegeben. Letzterer hat auch zuerst ausdrücklich das Princip ausgesprochen, „daß zwei Bündel diffusen Lichtes nur dann mit einander interferiren, wenn sie an einem und demselben Theilchen zerstreut worden sind.“ Diesem Princip zufolge erzeugt jeder Punkt der getrübten Spiegelfläche sein eignes elementares Ringsystem; man muß daher, soll die Erscheinung auf dem Schirm deutlich auftreten, dafür Sorge tragen, daß die Mittelpunkte der verschiedenen Ringsysteme möglichst zusammenfallen. Berücksichtigt man dies gehörig, so lassen sich die Ringsysteme, wie Biot und Pouillet gezeigt haben, nicht nur bei Hohlspiegeln, sondern auch bei ebenen, ja selbst bei convexen Spiegeln beobachten. Sehr glänzend hat Lommel die Erscheinung auf folgende Weise objectiv dargestellt.

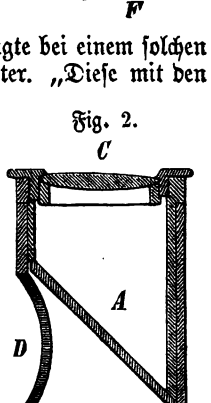
Ein horizontales Bündel Sonnenstrahlen ss (Fig. 1), so breit als der Heliostat es liefert, fällt auf die verticale durchsichtige Spiegelplatte A, welche unter 45° gegen die einfallenden

Strahlen geneigt ist. Die reflectirten Strahlen treffen den seitlich aufgestellten, auf der Oberfläche getrübten Spiegel B; nach der zweiten Reflexion gehen sie dann durch A hindurch, worauf sie mittels einer Linse L zu einem Sonnenbildchen F auf dem Schirm M vereinigt werden, welches von einem prachtvollen farbigen Ringsystem umgeben ist. Bei dem Versuche hatte das Strahlenbündel 56 Mm. Durchmesser, Spiegel und Glasplatte waren Quadrate von 70 und 100 Mm. Seite und standen möglichst nahe an einander; auch die Linse, deren Durchmesser 65 Mm. und deren Brennweite 858 Mm. betrug, wurde möglichst nahe an der Glastafel aufgestellt. Mit einem Spiegel von nahezu 2 Mm. Dicke hatte dann der siebente rothe Ring, welcher noch deutlich sichtbar war, etwa 100 Mm. Durchmesser. Die Erscheinung ist so glänzend, daß man das Zimmer nicht zu verdunkeln braucht. Man kann die Linse auch weglassen, wenn man nur den Schirm, und zwar im verdunkelten Zimmer, hinlänglich weit — etwa 10 Meter — abrückt; der fünfte rothe Ring zeigte bei einem solchen Versuche einen Durchmesser von einem Meter. „Diese mit den einfachsten Mitteln, nämlich einem trüben Spiegel und einer Glasplatte, ausführbare Darstellung des Ringsystems gehört zu den schönsten objectiven Interferenzversuchen.“

Fig. 1.

Um die beschriebene Vorrichtung zur objectiven Darstellung, wie zur subjectiven Beobachtung des Ringsystems stets zur Hand zu haben, hat Lommel einen kleinen Apparat, Figur 2, construirt, für welchen er den Namen „Reflexions-Stephanoskop“ vorschlägt. An dem einen Ende einer Messingröhre von 35 Mm. Länge und 20 Mm. innerem Durchmesser ist ein kleiner, auf der Rückseite mit Silber belegter

Fig. 2.



Spiegel B von etwa 1,5 Mm. Glasdicke mittels seiner Fassung eingeschraubt. In diese Röhre ist eine zweite eingeschoben, welche an ihrem dem Spiegel zugekehrten Ende unter 45° schräg abgeschnitten und durch ein planparalleles Glas A verschlossen ist, während an das andere Ende eine Sammellinse C von 60 Cm. Brennweite oder auch ein Diaphragma mit rundem Sehloch angeschraubt werden kann. Der Glasplatte gegenüber befindet sich in der äußern Röhre ein Ausschnitt D von 18 Mm. Durchmesser, durch welchen ein cylindrisches Strahlenbüschel eintreten kann.

Will man das Ringsystem objectiv darstellen, so klemmt man den Apparat horizontal ein, so daß das parallele Lichtbündel durch die Oeffnung eintritt und senkrecht auf den Spiegel fällt; vor der vordern Oeffnung, die durch die Linse geschlossen ist, wird in geeigneter Entfernung ein Schirm aufgestellt. Zur subjectiven Beobachtung der Ringe stellt man das Instrumentchen am besten vertical, mit dem flachen Boden auf eine horizontale Unterlage, während der Ausschnitt einer etwas entfernten Lichtquelle von geringer Ausdehnung, z. B. einer 2—3 Meter entfernten Kerzenflamme zugekehrt ist. Blickt man dann nach Entfernung der Linse von oben in das Instrument, so daß das Bild der Pupille mit dem der Flamme zusammenfällt, so sieht man letzteres von schönen farbigen Ringen umgeben, welche bei einer geringen Neigung des Apparates in „Whewell'sche Streifen" übergehen.

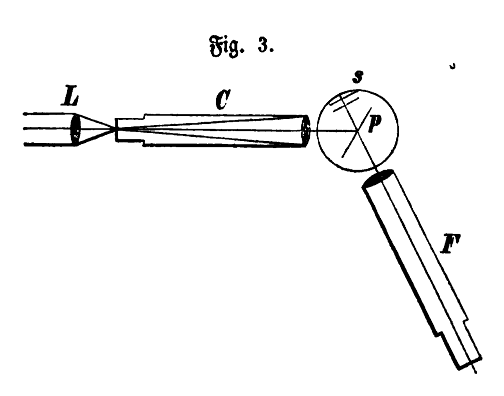
Lommel giebt nun eine mathematische Theorie der Erscheinung unter der hier realisirten Voraussetzung, daß die einfallenden und die interferirenden Strahlen parallel sind. Bei senkrechtem Auftreffen auf den Spiegel verhalten sich die Halbmesser der auf einander folgenden dunkeln Ringe wie die Quadratwurzeln aus den ungeraden Zahlen; sie sind ferner der Brennweite der Linse und den Quadratwurzeln aus dem Brechungsverhältniß des Spiegelglases und aus der Wellenlänge direct proportional, endlich umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Glasdicke.

Lommel hat diese Theorie experimentell geprüft, indem er das Sonnenlicht durch rothes Glas gehen ließ, die Durchmesser der objectiv dargestellten dunkeln Ringe maß und die Wellenlänge des Lichtes mit seiner Formel berechnete, was ihn auf den Mittelwerth $\lambda = 0{,}0006368$ Mm. führte, welcher dem hell-

sten Theile des rothen Lichtes, zwischen den Fraunhofer'schen Linien C und D entspricht.

Zur subjectiven Beobachtung und Messung des Ring-Systems empfiehlt Lommel das Spectrometer. Der kleine Spiegel s (Fig. 3) wird auf dem Instrument-Tische nahe am Rande, gegenüber dem Beobachtungsfernrohr F mit Wachs befestigt und mittels der

Fig. 3.



Methode der Spiegelung des Fadenkreuzes genau senkrecht zur Fernrohrachse gestellt, die mit der Achse des Collimators C einen Winkel von etwas über 90° einschließt. Das vom Heliostaten kommende Licht trifft zuerst auf eine Linse L von kurzer Brennweite (36 Mm.), die in der Ebene des weit geöffneten Spaltes ein sehr kleines Sonnenbildchen entwirft. Das aus der Collimatorlinse austretende parallele Strahlenbündel wird von einer planparallelen, zwischen Spiegel und Fernrohr in der Mitte des Tischchens befestigten Glasplatte p auf den Spiegel reflectirt; damit es genau senkrecht auf denselben treffe, braucht man die Glasplatte nur so zu stellen, daß das kleine Sonnenbild am Fadenkreuz gesehen wird. Indem man, während das Tischchen feststeht, das Fadenkreuz durch Drehung des Beobachtungsfernrohres auf die Endpunkte der horizontalen Durchmesser der Ringe einstellt, ergiebt sich die angulare Größe der letzteren.

Das Ringsystem wurde nicht nur an Spiegeln von verschiedener Glasdicke beobachtet und gemessen, sondern auch in Fällen, wo die spiegelnde und die getrübte Fläche durch eine Luftschicht getrennt waren. Es wurde nämlich ein Silberspiegel mit der Silberfläche nach vorn dem Beobachtungsfernrohr gegen-

über und davor eine planparallele Glasplatte mit getrübter Hinterfläche aufgestellt, die man beide senkrecht zur Fernrohrachse einstellte, indem man das Fadenkreuz mit seinem Spiegelbilde zur Deckung brachte.

Um die Aenderungen des Ringsystems bei allmäliger Neigung der einfallenden Strahlen zu verfolgen, dreht man am Besten das Tischchen des Spectrometers sammt der darauf befestigten Platte um seine Achse. Die Aenderung des Einfallswinkels ist dann gleich der Drehung des Tischchens.

Die durchsichtige reflectirende Glasplatte ist übrigens schon von Stokes angewandt worden, um die Whewell'schen Streifen als vollständiges Ringsystem sehen zu können, was bei der vorher üblichen Beobachtungsweise des Kopfschattens halber nicht möglich war. Nur ließ Stokes das Licht erst durch die Platte durchgehen und dann von ihr reflectiren, während beide Vorgänge bei der Lommel'schen Anordnung in umgekehrter Ordnung von statten gehen. Für Beobachtungen und Messungen mit dem Spectrometer giebt indessen Lommel seiner Anordnung den Vorzug, „weil dieselbe gestattet, den Spiegel bequem und sicher zur Fernrohrachse parallel zu stellen."

Pouillet hat früher Ringe ganz gleicher Art auch beobachtet, als er ein mit einem runden Loche versehenes schwarzes Papier vor einen metallenen Hohlspiegel brachte. Die Gestalt der Oeffnung wie die Substanz des Diaphragmas erwiesen sich dabei völlig gleichgiltig, man konnte erstere sogar durch den einfachen Rand einer durchsichtigen Platte ersetzen. Da hier das Ringsystem unzweifelhaft durch gebeugte Strahlen erzeugt wurde, so lag die Vermuthung nahe, „daß auch bei den getrübten Spiegeln nicht das beim Durchgang durch die Theilchen der Trübung diffundirte, sondern das beim Vorübergange an denselben gebeugte Licht das eigentlich Wirksame sei," eine Ansicht, die bereits Stokes ausführlich begründet hat. Die Theorie erleidet dadurch keine weitere Aenderung, außer daß von „gebeugten" anstatt von „zerstreuten" Strahlen gesprochen wird. Entscheidend für diese Ansicht ist ein von Stokes als Experimentum crucis bezeichneter Versuch. Wird polarisirtes Licht zerstreut, so verliert es seine Polarisation, erleidet dasselbe aber eine regelmäßige Beugung, so behält es die Polarisation. Stokes stellte nun eine kleine Flamme nahe an den Krümmungsmittel-

punkt eines getrübten Hohlspiegels, brachte ein Nicol'sches Prisma dicht an die Flamme, so daß das auf den Spiegel fallende Licht polarisirt wurde, und beobachtete das Ringsystem durch ein zweites Nicol'sches Prisma. Die Ringe erwiesen sich dabei als vollkommen polarisirt. Man kann diesen Versuch mit dem früher beschriebenen kleinen Apparate bequem anstellen, indem man vor die seitliche Oeffnung der Röhre einen Nicol bringt, dessen Polarisationsebene mit derjenigen der reflectirenden Glasplatte zusammenfällt, und die Erscheinung durch einen zweiten Nicol beobachtet. Sind die Polarisationsebenen beider Nicol senkrecht auf einander, „so verschwindet mit dem Bilde der Lichtqelle auch das Ringsystem, während die getrübte Oberfläche des Spiegels vermöge des von ihr ausgestrahlten diffusen Lichtes sichtbar bleibt."

Mittels des Spectrometers kann man diese Versuche mit den mannichfaltigsten Abänderungen wiederholen. Es wurden z. B. dicht vor einen Spiegel von 5,745 Mm. Glasdicke, der bei sorgfältig gereinigter Oberfläche keine Spur von Ringen zeigte, die verschiedensten beugenden Schirme gebracht, geschwärzte Metallbleche mit einzelnen runden oder eckigen Oeffnungen oder mit regelmäßigen Gruppen von Oeffnungen: immer wurde die dem Schirme eigenthümliche Beugungserscheinung, durchschnitten von dem Ringsystem, beobachtet: bei der Drehung des Tischchens gleiten die Ringe über das Beugungsbild.

Ein mit Semen Lycopodii bestreuter Spiegel zeigt die Beugungsringe des Bärlappsamens, durchschnitten von den Interferenzringen. Besteht aber die Trübung aus unregelmäßigen und ungleichen Theilchen, so verschwindet die Beugungserscheinung wegen der Phasenverschiedenheit der gebeugten Strahlen, die von den verschiedenen Theilchen in gleicher Richtung ausgesandt werden; das Ringsystem aber, welches durch Interferenz von Strahlenpaaren entsteht, die an demselben Theilchen gebeugt worden sind, kommt gleichwohl zu stande. Zur Trübung des Spiegels verwendete Lommel theils weiße Pulver, wie Zinkweiß oder schwefelsauren Baryt, die entweder auf den Spiegel gesiebt oder in Wasser fein vertheilt auf dessen Oberfläche gebracht wurden, wo sie haften blieben, nachdem das Wasser verdunstet war, oder auch farbige Pulver, wie blaues und grünes Ultramarin, Zinnober u. s. w. Bei den letzteren Substanzen

zeigten die Ringe keine Spur einer von dem farbigen Pulver ausgeübten Absorption, wie es doch der Fall sein müßte, wenn die Ringe durch das beim Durchgange durch die Staubtheilchen diffundirte Licht erzeugt würden. Dieses farbige diffuse Licht ist aber immer vorhanden, es legt sich wie ein farbiger Schleier über die ganze Erscheinung, ohne zu ihrer Entstehung beizutragen; es wird deutlich sichtbar, wenn man im polarisirten Licht durch Kreuzung der Nicols das Ringsystem auslöscht.

Interessant ist das Verhalten von Ruß als trübendes Mittel. Hält man den Spiegel einen Augenblick in eine Flamme, so daß sich eine sehr zarte Rußschicht auf dem Spiegel absetzt, so liefert dieselbe keine Ringe. „Eine solche Rußschicht, welche im durchfallenden Lichte röthlich und im diffus reflectirten vor dunklem Hintergrunde bläulich erscheint, stellt sich unter dem Mikroskop als eine zusammenhängende gleichmäßige Schicht dar; dieselbe besteht wahrscheinlich aus Theilchen, deren Durchmesser und gegenseitige Entfernung kleiner sind als die kleinste Wellenlänge und welche daher eine Beugung im gewöhnlichen Sinne nicht veranlassen." Die Ringe treten aber auf, wenn man in die zarte Rußschicht, oder auch in eine dichte undurchsichtige Schicht mit einem spitzen Hölzchen beliebige Figuren zeichnet, oder wenn man Kienruß auf den Spiegel siebt.

Aus den angeführten Versuchen schließt Lommel, „daß das Ringsystem durch die Interferenz je zweier Strahlen entsteht, von denen der eine vor der Reflexion, der andere nach der Reflexion an derselben Stelle gebeugt wurde", so daß die Bezeichnung „Interferenz des gebeugten Lichtes" gerechtfertigt erscheint und die wahre Natur der besprochenen Erscheinungen darstellt.

Lommel hat nun weiter die Erscheinung untersucht, welche sich darbietet, wenn ein Gitter vor eine spiegelnde Fläche gebracht wird. Ein kleiner Spiegel wird, mit der metallischen Fläche dem Beobachter zugewandt, wie oben beschrieben auf dem Tischchen des Spectrometers senkrecht zur Achse des Fernrohres aufgestellt. In der Mitte des Tischchens wird eine planparallele Glasplatte so angebracht, daß sie das vom Collimator kommende Licht senkrecht auf den Spiegel wirft, d. h. so, daß das Bild des Spaltes am Fadenkreuz erscheint. Der möglichst verengte Spalt wird von dem vom Heliostaten kommenden Sonnenlichte, oder von dem Licht einer vorm Spalt aufgestellten

Lampe, ohne Dazwischenkunft einer Linse getroffen. Vor dem Spiegel wird ein auf ein planparalleles Glas geritztes Gitter mit verticalen Strichen so aufgestellt, daß die geritzte Fläche der des Spiegels zugekehrt und mit ihr parallel ist.

In den Beugungsspectren, welche zu beiden Seiten des Spaltbildes erscheinen, sieht man nun außer den Fraunhofer'schen Linien noch eine Anzahl dunkler Streifen von verschiedenem Abstand und Aussehen, die einen vollkommen schwarz und scharf, andere blaß und verwaschen. In den sich gegenseitig überdeckenden Spectren höherer Ordnungszahl sind die Streifen nicht mehr schwarz, sondern farbig auf anders gefärbtem Grunde; z. B. in dem purpurfarbigen Gebiete, wo sich das violette Ende des dritten Spectrums über das rothe des zweiten legt, sind die dem zweiten Spectrum zugehörigen Streifen violett, die des dritten roth. Die Zahl der Streifen wächst mit der Entfernung des Gitters vom Spiegel.

Wenn der in der Achse des Collimators verlaufende Strahl genau senkrecht auf den Spiegel trifft, so ist die Erscheinung zu beiden Seiten des Spaltbildes symmetrisch; die geringste Abweichung von dieser Stellung macht die Streifung unsymmetrisch. Interessant ist besonders die sehr ungleiche Bewegung der verschiedenen Streifen bei einer gleichmäßigen Drehung des Spectrometertischchens.

Lommel zeigt nun durch theoretische Entwickelungen, die wir hier nicht reproduciren, daß diese Erscheinungen mit den früher besprochenen in dieselbe Classe gehören. Die Theorie giebt nicht nur in qualitativer Hinsicht von den Erscheinungen hinlänglich Rechenschaft, sondern auch durch Messungen wurde ihre Richtigkeit bestätigt.

Aehnliche Erscheinungen bringen auch Ruß- und Drahtgitter hervor.

Auch die folgende Erscheinung gehört hierher. Hält man ein Gitter vor einen Spiegel und blickt durch dasselbe nach dem Spiegelbilde des bewölkten Himmels, so daß das Auge, auf große Entfernungen accomodirt, die Gitterstriche selbst nicht sieht, so erscheint das Gesichtsfeld erfüllt von helleren und dunkleren, abwechselnd in zwei Farben gefärbten Streifen. Dieselben sind mit den Gitterstrichen parallel, wenn das Gitter mit dem Spiegel parallel ist; mit wachsender Entfernung des Gitters vom Spiegel

rücken sie näher zusammen und ändern ihre Färbung. Bei einem Glasgitter werden diese Streifen auch gesehen, wenn man das Gitter allein, mit der geritzten Fläche nach vorn gewendet, im reflectirten Lichte betrachtet, so daß die Hinterfläche den Spiegel vertritt. Man kann die Erscheinung auch mit dem Spectrometer beobachten, indem man Spiegel und Gitter in der früher beschriebenen Weise aufstellt, den Collimator entfernt und mittels der planparallelen Glasplatte das vom Heliostaten reflectirte Licht des klaren oder bewölkten Himmels durch das Gitter auf den Spiegel lenkt. Auch kann man das Licht einer seitlich aufgestellten breiten Lampenflamme oder eines mit Sonnenlicht beleuchteten Papierblattes oder mattgeschliffenen Glases auf die reflectirende Glasplatte fallen lassen.

Versuche mit vor einem Spiegel aufgestellten Gittern sind übrigens schon vom Herzog von Chaulnes angestellt worden, welcher ein Gitter von Silberdrähten mit 3/4 bis 1 Linie Abstand vor seinen metallenen Hohlspiegel brachte und einen Streifen weißen Lichtes, durchschnitten von mehreren kurzen, lebhaft gefärbten Streifen, beobachtete. Dies ist die Erscheinung, wie sie nach Lommel's Theorie eintreten muß, wenn die Gitterstäbe nicht alle gleichweit von einander entfernt sind. Biot wiederholte diesen Versuch mit gleichem Erfolge mit einem Gitter aus geschwärzten Metallstäben. Auch rechnet Lommel hierher die „gezackten Interferenzstreifen, welche Brewster innerhalb der Gitterspectra beobachtete, als er eine auf der untern Fläche geritzte Glasplatte auf eine ebenfalls geritzte Stahlplatte brachte und das an der letzteren reflectirte, zweimal durch das Gittter gegangene Licht in's Auge gelangen ließ. Ferner hat Crova, als er ein durch einen schmalen Spalt gegangenes Lichtbündel durch zwei gleiche und parallele Glasgitter sandte, innerhalb der Spectra dunkle Streifen erhalten, die wahrscheinlich mit den von Lommel beobachteten identisch sind; bei den Versuchen des Letzteren spielt nämlich das Spiegelbild des Gitters die Rolle des zweiten Gitters. Auch die von Feußner (Poggend. Ann. Bd. 149, S. 564) beschriebene Erscheinung, die er mit einem Spiegel beobachtete, dessen Vorderfläche nach einer Richtung in der Art der Glasgitter geritzt war, rechnet Lommel hierher.

Bezüglich der durch getrübte Spiegel erzeugten farbigen Ringe und Streifen (Newtons „Farben dicker Platten“ und

Whewell's oder Quetelet's Streifen), die man bei der auf S. 103 beschriebenen Anordnung beobachtet, bemerkt Lommel, daß die getrübte und die spiegelnde Fläche nicht parallel zu sein brauchen, sondern daß das Ringsystem auch dann noch auftritt, wenn beide Flächen einen beliebigen Winkel einschließen. Stellt man nämlich vor einen kleinen Silberspiegel mit nach vorn gekehrter Metallfläche die planparallele Glasplatte, die mit einem feinen Staube bedeckt und anfangs der Spiegelfläche parallel ist, so erblickt man ein System von Ringen, welches auch noch ohne eine merkliche Aenderung sichtbar bleibt, wenn man die Platte um eine verticale, durch die Mitte des beleuchteten Theiles der bestäubten Fläche gehende Achse dreht. Erst wenn der Winkel zwischen der Platte und dem Spiegel ziemlich bedeutend geworden ist, nimmt die Lichtstärke ab und die Ringe höherer Ordnung werden undeutlich.

Auch zeigt sich das Ringsystem dann noch, wenn zwischen der getrübten und der spiegelnden Fläche sich nicht Luft, sondern eine feste oder flüssige, lichtbrechende Substanz befindet; ja es ist zum Entstehen der Ringe nicht einmal nöthig, daß die bestäubte Fläche eben sei, ein bestäubtes Uhrglas, vor den Spiegel gebracht, erzeugt dieselben ebenfalls.

Ringe derselben Art, wie sie beobachtet werden, wenn sich die getrübte Fläche vor einer reinen Spiegelfläche befindet, entstehen auch dann, wenn eine reine Glasplatte vor einen getrübten oder bestäubten Metallspiegel gebracht wird. Aus den hier zu beobachtenden Erscheinungen zieht Lommel den Schluß, daß bei einer vollständigen Theorie „dieser Classe von Erscheinungen die zwischen den beiden Flächen mehrfach reflectirten Strahlen ebenfalls berücksichtigt werden müssen.“ Steht nämlich die Glasplatte parallel zum Spiegel und treffen die einfallenden Strahlen senkrecht auf den letzteren, so erscheint am Fadenkreuze des Fernrohrs ein einziger Lichtpunkt. Derselbe spaltet sich aber in drei Lichtpunkte von ungleicher Intensität, von denen der eine am Fadenkreuze bleibt, während die beiden andern in gleichem Abstande diesseits und jenseits des Fadenkreuzes erscheinen. Der am Fadenkreuze bleibende hellste Punkt entspricht dem Licht, welches nach einmaliger Reflexion am Metallspiegel durch die Glasplatte zurückkehrt. Von den andern zwei Punkten gehört der hellere dem Licht an, welches ohne zum Spiegel zu gelangen, von der Glasplatte reflectirt wird; der am wenigsten helle Punkt endlich gehört

dem Lichte an, welches nach der Reflexion vom Spiegel wieder von der Glasplatte nach dem Spiegel reflectirt wurde und, von diesem zum zweiten Male reflectirt, durch die Glasplatte zurückkehrt. Dieser letztere Punkt erscheint nun von einem Ringsystem umgeben von denselben Dimensionen wie dasjenige, welches sich zeigen würde, wenn der Spiegel blank, die Platte aber bestäubt wäre. Durch eine kleine Drehung des Spectrometertischchens kann man übrigens den Lichtpunkt in das Centrum des Ringsystems bringen. Bei paralleler Stellung der Platte und des Spiegels kann man die Ringe kaum wahrnehmen, weil sie in dem Glanze der Aureole gebeugten Lichtes verschwinden, welche die drei alsdann zusammenfallenden Lichtpunkte umgiebt.

Bringt man eine auf der einen Seite (etwa mit Lycopodiumsporen) bestäubte durchsichtige Glasplatte vor einen blanken Metallspiegel, und zwar so, daß die bestäubte Fläche dem Spiegel zugewendet ist, so beobachtet man vor allen Dingen das Ringsystem, welches den einmal am Spiegel reflectirten Strahlen seine Entstehung verdankt. Steht die Platte parallel zum Spiegel, so kann nur dieses Ringsystem beobachtet werden. Dreht man aber die bestäubte Platte ein Wenig um eine verticale Achse, so daß der Lichtpunkt, welcher den zweimal am Spiegel reflectirten Strahlen entspricht, seitlich von demjenigen erscheint, welcher von dem einmal reflectirten Lichte herrührt, und folgt man mit dem Beobachtungsfernrohre, bis das Fadenkreuz mit jenem Lichtpunkte zusammenfällt, so kann man es durch eine geringe Drehung des Spectrometertischchens dahin bringen, daß auch dieser Lichtpunkt von einem concentrischen Ringsystem umgeben ist, gerade so wie der andere. Lommel bezeichnet nun das längst bekannte Ringsystem als *primäres*, das so eben besprochene als *secundäres Ringsystem erster Art*, das bei dem vorher besprochenen Versuche mit bestäubtem Spiegel auftretende aber als *secundäres System zweiter Art*.

Schließlich beschreibt Lommel noch die Darstellung secundärer Ringsysteme bei gerader Durchsicht. Man bringt nämlich das Fernrohr in die Richtung des Collimators, so daß der Lichtpunkt direct am Fadenkreuz gesehen wird, und stellt auf das Tischchen senkrecht auf den Weg der einfallenden Strahlen zwei planparallele Glasplatten. Bestäubt man nun von der zweiten, dem Fernrohre näheren Platte die der ersten Platte zugewandte

Seite, so sind die Bedingungen zur Entstehung eines secundären Ringsystems erster Art gegeben, welches sehr schön hervortritt, wenn man die zweite Platte ein Wenig um eine verticale Achse dreht. Dasselbe System erscheint auch, wenn man die dem Collimator nähere erste Platte auf der Seite bestäubt, welche der zweiten Platte zugekehrt ist.

Bestäubt man aber die einander zugekehrten Seiten beider Platten, so erhält man beide secundäre Ringsysteme.

Dagegen entstehen keine Ringe, wenn man nur eine oder auch beide einander abgewendete Flächen der Platten bestäubt.

Diese Art, die Erscheinung hervorzurufen, giebt auch nach Lommel's Ansicht Aufklärung über ein von Babinet beschriebenes Experiment, dessen Richtigkeit mehrfach in Zweifel gezogen worden ist. Babinet brachte nämlich eine durchsichtige Platte auf den Weg der convergirenden Strahlen, die zu dem Bildpunkte gingen, welchen eine Linse von einem jenseits befindlichen Lichtpunkte auf einen Schirm entwarf. Wurden nun beide Flächen der Platte mit verdünnter Milch oder besser noch mit Dextrinfirniß getrübt, so erschien auf dem Schirme ein System farbiger Ringe, die bei senkrechter Incidenz zum Bildpunkte concentrisch waren; wurde aber die Platte geneigt, so entstand ein farbloser Kreis, dessen Umfang beständig durch den Bildpunkt ging. Dieselbe Erscheinung zeigte sich auch, wenn die beiden Flächen der Platte durch ein Paar gefirnißte Glimmerblättchen ersetzt wurden. Babinet erklärte diese Erscheinung aus der Interferenz von Strahlen, die blos an der ersten, mit solchen, die nur an der zweiten Fläche zerstreut worden seien, eine Erklärung, die dem Stokes'schen Princip widerspricht. Obwohl es Lommel „trotz vielfacher objectiv und subjectiv angestellter Versuche niemals gelungen ist, mittels zweier bestäubter oder getrübter Flächen Ringe zu erhalten, welche der Babinet'schen Erklärungsweise entsprochen hätten,“ so will er doch die Möglichkeit, daß solche Ringe entstehen, nicht in Abrede stellen. Er betrachtet dieselben als „secundäre“ nach seiner Bezeichnungsweise und macht darauf aufmerksam, daß die Milch, mit welcher Babinet seine Glasplatte trübte, nach dem Eintrocknen Häutchen mit glatter spiegelnder Oberfläche bildet, in welches die beugenden Theilchen eingebettet sind. Ein aus der Glasplatte kommender und an der Oberfläche des Häutchens wieder in die Glasplatte hinein reflectirter Strahl geht daher in der That an

diesen Theilchen vorbei und erleidet die zur Entstehung der Ringe nothwendige Beugung. Aehnliches gilt auch von einer Firnißschicht."

Das von Babinet bemerkte Ringsystem ist von Prof. Karl Exner in Wien wirklich hergestellt worden mittels zweier Glasplatten, auf welchen eine und dieselbe Bestäubung in ganz gleicher Weise photographirt war.[1]) Derselbe fertigte „ein vergrößertes Bild einer Bestäubung, sehr zahlreiche weiße Fleckchen in unregelmäßiger Vertheilung auf schwarzem Grunde. Dieses wurde zweimal in ganz gleicher Weise verkleinert auf Glas negativ photographirt, so daß jede der beiden Glasplatten mit sehr zahlreichen, mit freiem Auge eben noch wahrnehmbaren Pünktchen bedeckt war, Gestalt und Lage der Pünktchen aber auf beiden Platten genau übereinstimmten. Die so erzeugten künstlichen Staubflächen wurden unter einem Abstande von einigen Millimetern so in parallele Lage gebracht, daß die Abstände der homologen Pünktchen parallel und nahe senkrecht zur Richtung der Platten waren. Die Richtigkeit der Einstellung kann man daran erkennen, daß die Pünktchen sich radial zum Spiegelbild der Pupille anzuordnen scheinen, ein Phänomen der Perspective, welches man auch an bestäubten Spiegeln wahrnimmt." Brachte nun Exner die Doppelplatte vor das Auge und blickte nach einer Kerzenflamme, so „erschien dieselbe umgeben von hellen, gekrümmten Streifen, deren mittelster und hellster durch das Bild der Flamme ging.. Bei geänderter Neigung der Platte änderten sich Breite und Krümmung der Streifen. Dieselben wurden ringförmig beim senkrechten Durchgange der Strahlen."

Farbenlehre.

Vergleichung von Pigmentfarben mit Spectralfarben.[2]) Um den Farbenton einer Pigmentfarbe genau durch eine Spectralfarbe bezeichnen zu können, bedient sich Wilh. von Bezold eines Verfahrens, das ursprünglich von Vierordt zur Mischung von Spectral- und Pigmentfarben in Vorschlag gebracht worden ist. Dieser Vorschlag ging nämlich dahin, die Scala im Scalenfernrohr eines gewöhnlichen Spec-

---

[1]) Wiener Sitzungsber. Bd. LXXII, Abth. II. 1875. Poggend. Ann. Bd. 158, S. 315.

[2]) Poggend. Ann. Bd. 158, S. 165.

tralapparates durch eine passend erleuchtete farbige Fläche zu ersetzen; es muß dann deren Spiegelbild sich über das Spectrum lagern, so daß der Beobachter eine Mischung der von dem Pigment zurückgeworfenen und der Spectralfarben erblickt. In ähnlicher Weise legt Bezold ein Spiegelbild einer bemalten Fläche neben das Spectrum, so daß man beide vergleichen kann. Am zweckmäßigsten fand er die folgende Anordnung:

„Ein weißer Carton von möglichst feinem Korn wurde zum Theil mit schwarzem Papier beklebt, so daß eine scharfe horizontale Trennungslinie die beiden Hälften scheidet. Senkrecht auf diese Trennungslinie ist in den schwarzen Theil eine Spalte eingeschnitten von etwa einem Mm. Breite oder weniger; diese Spalte reicht genau bis zu der Trennungslinie der beiden Hälften. Damit dieser Schlitz möglichst scharfe Ränder erhalte, ist es zweckmäßig, ihn im Carton etwas breiter zu lassen, so daß die Ränder nur von dem schwarzen Papier gebildet werden. Diesen Carton bringt man nun in die Brennebene des Scalenfernrohres, von dem man die Scala entfernt und das bewegliche Rohrstück entweder möglichst weit hineingeschoben oder allenfalls auch weggenommen hat. Die horizontale Trennungslinie muß durch die Achse des Fernrohres senkrecht geschnitten werden und der ganze Carton in seiner eigenen Ebene leicht horizontal verschiebbar sein. Befindet sich der weiße Theil oberhalb der Fernrohrachse, so erblickt man im Beobachtungsfernrohre unten das Spiegelbild der weißen Fläche, oben dicht daran stoßend das des Schlitzes. Hat man nun gleichzeitig die untere Hälfte des Collimatorfernrohres mit einem Blättchen Stanniol oder sonst einem undurchsichtigen Körper bedeckt, während die obere frei gelassen wurde, so sieht man zugleich in der unteren Hälfte des Gesichtsfeldes das Spectrum gemischt mit Weiß. Durch geeignetes Beschatten des weißen Cartons, sowie durch passende Wahl der Spaltbreite im Collimator kann man sowohl die Helligkeit des Spectrums, als auch des weißen Spiegelbildes innerhalb ziemlich weiter Grenzen beliebig verändern und hat so die Reinheit und Helligkeit des unten erscheinenden Spectrums ziemlich in seiner Gewalt. Stellt man nun in einiger Entfernung hinter dem Schlitze im Carton die zu untersuchende farbige Fläche auf, so erblickt man den Schlitz in der betreffenden Farbe. Durch Verschieben des Cartons kann man alsdann das Bild des Schlitzes dicht über die Farbe

im Spectrum bringen, welche ihm am nächsten steht und endlich durch allmälige Aenderung in der Helligkeit und Reinheit des letzteren vollständige Uebereinstimmung herbeiführen." Bezold macht ausdrücklich darauf aufmerksam, wie es wesentlich sei, daß der Carton ein sehr feines Korn habe, „weil sonst das über das Spectrum gelagerte Bild desselben dem Spectrum ein fremdartiges Ansehen giebt."

Bezold hat noch ein anderes Verfahren vorgeschlagen, das „noch rascher zum Ziele führt, aber vielleicht weniger frei von Einwürfen ist."

„Man ersetzt die Scala im Scalenfernrohre durch eine undurchsichtige Platte (im Nothfalle nur aus Stanniol), die mit einem, die Mitte überschreitenden, verticalen Schlitze versehen ist, während die Spalte im Collimator zur Hälfte bedeckt bleibt. Bringt man nun vor dem Schlitze am Scalenfernrohre die farbige Fläche an, so erblickt man das Bild des Schlitzes im dunkeln Theile des Gesichtsfeldes in dieser Farbe. Die andere Hälfte des Bildes lagert sich über das in der untern Hälfte sichtbare Spectrum und erscheint demnach dort in der aus der Pigmentfarbe und einer Spectralfarbe gebildeten Mischfarbe. Diese Mischfarbe neigt sich nun der brechbareren Seite zu, wenn die Spectralfarbe, auf welche das Bild des Schlitzes fällt, brechbarer ist als die dem Pigmente entsprechende, während das Umgekehrte eintritt, wenn die Spectralfarbe weniger brechbar ist. Da man durch eine kleine Bewegung des Scalenfernrohres das Bild des Schlitzes leicht über das ganze Spectrum hinwegführen kann, so ist es unschwer jene Stelle zu finden, wo das Umspringen der Mischfarbe statt hat, und diese Stelle besitzt offenbar denselben Farbenton, wie die betreffende Pigmentfarbe." Diese Methode ist äußerst empfindlich.

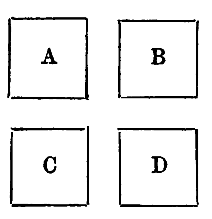
Bezold beabsichtigt mittels dieser Methode die Grundlagen für „eine wirklich richtige in Pigmentfarben ausgeführte Farbentafel" herbeizuschaffen.

Bezold's Mixoskop.[1]) Um bequem und rasch die Mischfarbe zweier Farben durch Farbstoffe wiedergeben zu können, hat W. von Bezold ein kleines Instrument construiren lassen (vom physikalisch-mechanischen Institut von M. Th. Edel-

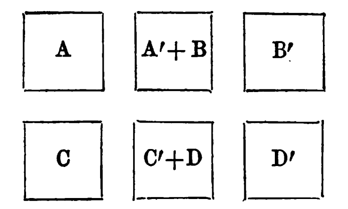
[1]) Poggend. Ann. Bd. 158, S. 606.

mann in München zu beziehen), welches er „Mixoskop", abgekürzt aus „Mixochromoskop", nennt.

Das eine Ende eines innen geschwärzten Rohres ist mit einer Platte verschlossen, welche vier gleichgroße, in den Ecken eines Rechteckes liegende quadratische Oeffnungen hat, wie folgendes Schema versinnlicht:



Am andern Ende des Rohres in einem besondern Auszugsrohre ist ein achromatisirtes Kalkspathprisma angebracht, dessen brechende Kante parallel ist zu der schmaleren Seite des aus den vier Quadraten gebildeten Rechtecks. Durch dieses Prisma sieht man von jedem Quadrate zwei Bilder A und A′, B und B′, u. s. w., von denen man bei passender Wahl der Dimensionen die vier mittlern A′ und B, C′ und D paarweise zur Deckung bringen kann, nach dem Schema:



Bringt man vor die quadratischen Oeffnungen A und B zwei verschieden gefärbte Flächen a und b, so zeigt das Quadrat A′ + B die Mischfarbe beider, und man kann nun diejenige Farbe c bestimmen, die man vor C und D legen muß, um C′ + D in der gleichen Färbung wie A′ + B zu erblicken; wenn nöthig, kann man leicht mit dem Pinsel etwas nachhelfen. Die Farbe ist dann die Mischfarbe von a und b.

Brechung des Lichtes und Spectralanalyse.

Bestimmung der Brechungsexponenten von Flüssigkeiten und Glasplatten. — Schon vor mehreren Jahren hat Eilhard Wiedemann in Leipzig auf eine Methode zur Bestimmung solcher Indices aufmerksam gemacht.[1])

Es seien A und B zwei in eine Flüssigkeit getauchte planparallele Glasplatten, zwischen denen sich eine planparallele dünne Luftschicht befindet; i_0, i_1, i_2 seien die Winkel, welche ein Lichtstrahl vor und nach dem Eintritt in die erste Platte, so wie nach dem Austritt in die Luftschicht mit dem Einfallslothe bildet. Sind dann n_1 und n_2 die Brechungsindices für den Uebergang aus Luft in Glas und in die Flüssigkeit, so ist

$$\frac{\sin i_0}{\sin i_1} = \frac{n_1}{n_2}, \quad \frac{\sin i_2}{\sin i_1} = n_1.$$

Erfolgt nun an der Grenze von Glas und Luft totale Reflexion, so ist $i_2 = 90^0$ und daher

$$n_1 = \frac{1}{\sin i_1}, \quad n_2 = \frac{1}{\sin i_0}.$$

Tritt aber die totale Reflexion bei einer gewissen Stellung des Plattenpaares ein, so findet sie auch wieder statt nach einer Drehung der Platten um den Winkel $2 i_0$; denn die alte und neue Lage sind symmetrisch zum einfallenden Strahl. Bestimmt man also die Drehungswinkel der Platten aus der einen Lage in die andere, so ist der reciproke Werth des Sinus seiner Hälfte dem Brechungsindex beim Uebergang aus Luft in die Flüssigkeit gleich. „Da aber die Brechungsexponenten für das blaue Licht größer sind, als für das rothe, so muß die totale Reflexion für das erstere schon bei einem kleineren Einfallswinkel eintreten als für das letztere. Drehen wir daher die Glasplatten, so daß der Winkel i_0 immer größer wird, so werden die Farben vom blau an verschwinden; es scheint sich über das von dem durchgehenden Lichte entworfene Spectrum eine schwarze Wand vom Blau her nach dem Roth zu schieben, deren Grenze den Beginn der totalen Reflexion anzeigt.“

Die Messungen nach dieser Methode wurden auf folgende Weise angestellt: Das Licht einer Gaslampe fiel auf den im

---

[1]) Vorläufige Notiz in den Archives des sciences phys. et. nat. 1874, LI, p. 340; ausführlich in Poggend. Ann. Bd. 158, S. 375.

Brennpunkte der Linse des Collimatorfernrohres befindlichen Spalt, über den ein Querfaden gezogen war. Die aus der Collimatorlinse tretenden Strahlen fielen auf die Vorderwand eines parallelepipedischen Kastens, der aus ziemlich planparallelen Platten, je nach Beschaffenheit der hineinzugießenden Flüssigkeit, mit Wasserglas oder Schellack zusammengekittet war. In diese Flüssigkeit tauchte das Plattenpaar. Um die Temperatur constant zu erhalten und zugleich fremdes Licht abzuhalten, wurde dieser Kasten in einen zweiten, mit Watte ausgestopften hölzernen gesetzt, in dessen Vorder- und Hinterwand Oeffnungen geschnitten waren. Zur Messung der Drehung der Platten wurden dieselben entweder an einem durch die Achse eines Theodoliten hindurchgehenden Metallstabe oder an einem T förmigen Bügel befestigt, der an Stelle des Beobachtungsfernrohres eines Spectralapparates angebracht war. Am Theodoliten konnten mittels Mikroskopen Secunden, am Spectralapparat mit dem Nonius je 10 Secunden abgelesen werden. Die vordere der beiden planparallelen Glasplatten war 44 Mm. breit, 39 Mm. hoch und 5 Mm. dick, die hintere etwas größer. Diese wurde an ihrem obern Ende an eine Metallplatte angekittet, die mittels dreier Schrauben und einer Feder gegen eine andere verticale Metallplatte geneigt werden konnte, welche nun ihrerseits an den Metallstab oder Bügel angeschraubt wurde. Zwischen die Glasplatten wurden vorm Zusammenkitten an den Ecken vier Glimmerblättchen gelegt, so daß die Luftschicht zwischen ihnen eine passende Dicke erhielt, nicht zu gering, weil sonst ein allmäliger Uebergang zwischen hell und dunkel, kein plötzliches Verschwinden des durchgehenden Lichtes eintritt, und auch nicht zu dick, weil dann durch zahlreiche, nahe neben einander gelegene Interferenzstreifen die Grenze der totalen Reflexion verwaschen erscheint. Zum Kitten diente ein Gemisch von Kolophonium und Wachs, das schwerer schmilzt als reines Wachs.

Der ganze Kasten war, um ihn um eine verticale Achse drehen zu können, auf einer Spiegelglasplatte befestigt, welche auf einer andern Platte verschiebbar war, die sich durch drei Schrauben neigen ließ.

Die Lichtstrahlen fielen nach ihrem Durchgange durch die Glasplatten und den Glastrog auf ein auf einem Tische mit Stellschrauben stehendes Prisma und gingen endlich in ein auf

Unendlich eingestelltes, um eine horizontale Achse drehbares Beobachtungsfernrohr. Die Einstellung des Apparates erfolgte in der Weise, daß zunächst Beobachtungs- und Collimatorfernrohr senkrecht, Doppelplatte und Vorderfläche des Kastens aber parallel zur Drehungsachse gestellt wurden; dann wurde das Prisma aufgestellt und so geneigt, daß der im Spectrum zu einer geraden Linie verlängerte Querfaden durch den Schnittpunkt des Fadenkreuzes im Beobachtungsfernrohr ging.

Um für eine Metallperle die Messungen anzustellen, bringt man die betreffende Salzperle in die Flamme eines Bunsen'schen Brenners und stellt das Fadenkreuz des Beobachtungsfernrohres auf dieselbe ein. Dann ersetzt man den Bunsen'schen Brenner durch eine hellleuchtende Flamme, dreht die Doppelplatte so lange, bis das Spectrum bis zum Fadenkreuz verschwunden ist und liest den Winkel $2i_0$ ab, aus welchem n_2 auf die angegebene Weise folgt.

Wiedemann fand für warmes Wasser den Brechungsexponenten für die Lithiumlinie:

bei 15°	1,33138;	bei 18°2	1,33102;
„ 19,4	1,33087;	„ 21	1,33077;
„ 25	1,33047;		

für die Natriumlinie:

bei 13°	1,33350;	bei 17°	1,33314;
„ 19,2	1,33297;	„ 21	1,33285;
„ 24	1,33253;		

für die Thalliumlinie:

bei 13°6	1,33532;	bei 18°8	1,33495;
„ 21	1,33470;	„ 22	1,33454;
„ 25	1,33443.		

Diese Zahlen stimmen fast vollständig mit den von Rühlmann, van der Willigen und Wüllner gefundenen überein, ja der Mittelwerth, der sich aus diesen Beobachtungen für die Natriumlinie bei 19°1 ergiebt, 1,33297, stimmt vollkommen mit dem von Wiedemann beobachteten überein.

Für die Aenderung der Brechungsindices von 15° bis 25° ergiebt sich daraus für jeden Grad

bei der Lithiumlinie	0,00011,
„ „ Natriumlinie	0,00009,
„ „ Thalliumlinie	0,00008.

Bei Cassiaöl ergab sich nach derselben Methode (nur war

das Material zum Zusammenkitten der Glasplatten noch mit Hausenblase bestrichen) für die

Lithiumlinie	bei 20°	1,57592;	bei 25°	1,57516;
Natriumlinie	„ 20	1,58624;	„ 25	1,58569;
Thalliumlinie	„ 20	1,59656;	„ 22	1,59615.

Dasselbe Verfahren läßt sich auch zur Ermittelung des Brechungsindex einer Glasplatte benutzen, indem man diese an die Stelle der früheren Doppelplatte setzt, den Trog aber mit einer stärker brechenden Flüssigkeit füllt. Am besten eignet sich dazu in den meisten Fällen Cassiaöl, in welchem sich bei großem Brechungsindex nicht so leicht Schlieren zeigen, wie im Schwefelkohlenstoff. Die angegebene Methode giebt dann den Brechungsindex für den Austritt aus Glas in die Flüssigkeit. Dividirt man damit in den Index der Flüssigkeit gegen Luft, so ergiebt sich der Exponent von Luft in Glas.

Die Methode ist um so genauer, je dünner die Platte ist und eignet sich daher besonders für ganz dünne Platten, aus denen man keine Prismen schleifen kann. Es entsteht nämlich ein Fehler bei diesen Bestimmungen dadurch, „daß die Glasplatte eine endliche Dicke hat. Außer den streifend austretenden Strahlen treffen auch noch andere die Hinterfläche nicht; es sind dies diejenigen, welche nach der Brechung von den schmalen Seitenflächen aufgefangen werden, denen also ein kleinerer Einfallswinkel als der Grenzwinkel der totalen Reflexion entspricht. Es beträgt übrigens dieser Fehler, wenn sich die Breite der Platte zu ihrer Dicke wie 1 : 50 verhält, nur noch etwa 5 Einheiten der vierten Decimale."

Mit der von Wiedemann angegebenen Methode stimmt das Verfahren zur raschen Bestimmung der Brechungsindices von Flüssigkeiten in allen wesentlichen Punkten überein, welches Terquem und Trannin beschrieben haben[1]), bevor noch Wiedemann's ausführlichere Darstellung vorlag. Dieselben haben eine doppelte Anordnung der Versuche angegeben, je nachdem zur Messung der Drehung der vertical aufgestellten Doppelplatte ein Babinet'sches Goniometer oder ein getheilter Kreis, wie man ihn zum Studium der Polarisation anwendet, benutzt wird. Die Genauigkeit der Methode ergiebt sich aus der Vergleichung einiger

[1]) d'Almeida, Journal de Physique I. IV. (1875); Poggend. Ann. Bd. 177, S. 302; Carl's Repert. der Experim.-Physik. XII, S. 39.

Resultate mit älteren Bestimmungen von Fraunhofer sowie von Dale und Gladstone:

	Strich	Temp.	Brechungs-index	Aeltere Bestimmung	
Wasser	C	18°	1,3317	1,33171	Fraunhofer
„	D	18	1,3336	1,33358	
Benzin	A	19,5	1,4846	1,4860	Dale und Gladstone
Glycerin . . .	A	18	1,4672	1,4664	
Methylalkohol .	A	18	1,4000	1,3990	
Schwefelkohlenstoff	A	20	1,6078	1,6076	

Brechungsvermögen der verschiedenen Augenmedien. Die Brechungsindices der Hornhaut, des Kammerwassers, der Linsenkapsel, der äußeren und mittleren Schicht und des Kernes der Linsensubstanz, sowie des Glaskörpers sind bereits von Th. Young (1801), Chossat (1818), Brewster (1819), W. Krause (1855), Helmholtz, Fleischer (1872), Hirschberg (1874) und Woinow (1874) gemessen worden. Neuerdings sind von Prof. Ludwig Matthießen in Rostock, weitere derartige Messungen, die er in Verbindun gmit Prof. H. Aubert ausgeführt hat, in einem größeren Werke[1]) veröffentlich worden. Beide be-

[1]) Grundriß der Dioptrik der geschichteten Linsensysteme. Mathematische Einleitung in die Dioptrik des menschlichen Auges. Leipzig, Teubner, 1877. Das Werk hat zunächst den Zweck, die Gauß'sche Darstellung des Ortes der Cardinalpunkte dioptrischer Systeme in Form von gewissen Kugelfunctionen in elementarer Fassung dem größeren mathematischen Publicum zum Verständniß zu bringen und die jetzt gebräuchlichen Näherungsmethoden durch allgemeine Methoden zu ersetzen; sodann sollte die noch immer mangelhafte Kenntniß des Brechungsvermögens der verschiedenen Augenmedien, von denen bis jetzt nur eine sichere Bestimmung der Indices der flüssigen Medien, sowie eine indirecte Bestimmung des Totalindex der heterogenen geschichteten Krystalllinse den dioptrischen Untersuchungen zu Grunde gelegt worden sind, beseitigt werden, zu welchem Zwecke der Verf. in Verbindung mit Aubert neue Messungen vornahm; endlich handelte es sich noch um die Gewinnung von Integralen für die Cardinalpunkte der geschichteten Krystalllinse. „An die Stelle zeitraubender Näherungsmethoden lassen sich einfache Integrale setzen, deren Constanten durch unschwer ausführbare Messungen bestimmt werden.“ Resultate dieser analytischen Untersuchungen sind „der Nachweis des Aplanatismus der normalen Hornhaut für die Entfernung des deutlichen Sehens, die directe Berechnung des Brechungsindex des Kerncentrums der Linse, sowie ihres totalen Brechungsvermögens aus den Dimensionen des Auges von Menschen und Thieren, und endlich die Bestimmung der Gleichung der Trajectorie eines Lichtstrahles innerhalb der geschichteten Krystalllinse.“

dienten sich dabei des Abbe'schen Refractometers, dessen wesentliche Einrichtung bereits im Jahrg. VIII dieses Jahrb., S. 127, beschrieben worden ist. Dieses Instrument ist von allen andern, zu dem gleichen Zwecke dienenden das vorzüglichste, einestheils wegen der mit ihm zu erreichenden Genauigkeit, anderntheils weil man die geringste Menge Substanz zur Messung verwenden kann. Matthießen giebt folgende Zusammenstellung der von den verschiedenen Beobachtern gewonnenen Resultate:

Brechungsindices der Augenmedien.

Beobachter	Fraunhofer Linie	Hornhaut	Kammerwasser	Linsenkapsel	Aeuß. Schicht	Mittl. Schicht	Kern	Glaskörper
Young	E	—	—	—	—	—	1,4026	—
Chossat	—	1,33	1,338	—	1,338	1,395	1,420	1,339
Brewster	E	—	1,3366	—	1,3767	1,3786	1,3990	1,3394
W. Krause	D—E	1,3525	1,3435	—	1,4071	1,4319	1,4564	1,3506
Helmholtz	E	—	1,3365	—	1,4189	—	—	1,3382
Fleischer	D—E	—	1,3373	—	—	—	—	1,3364
Hirschberg	D—E	—	1,3375	—	—	—	—	1,3366
Woinow	E	—	—	—	1,3968	1,4215	1,4351	—
Aubert Matthießen	D	1,3750	1,3347	1,3800	1,3903	1,4077	1,4207	1,3344

Die Brechungsindices des Kammerwassers und des Glaskörpers sind hiernach als ziemlich gleichgroß, n = 1,3365, anzunehmen. Mißlicher steht es mit den anderen Indices; doch ist Matthießen geneigt, den Angaben von Chossat größere Zuverlässigkeit zuzuschreiben, als den beiden darauf folgenden Reihen. Gestützt auf Chossat's und die eigenen Messungen nimmt er an, daß der Index des Kernes der Linse den Werth 1,4200 nicht weit mehr übersteigt. „Diese Annahme gewinnt außerdem noch einen Stützpunkt in der Angabe Young's, daß die Kernsubstanz der todten Linse den Index 1,4026, im Leben aber muthmaßlich den Index 1,4144 besitze."

Die Brechungsindices der Linsenschichten, welche Aubert und Matthießen mit Hilfe eines vom Mechaniker Zeiß in Jena gefertigten großen Abbe'schen Refractometers gemessen haben, beziehen sich auf die Fraunhofer'sche Linie D. Die Theilung des Instrumentes gab für destillirtes Wasser n = 1,3326 bei

12°5; nach van der Willigen beträgt dieser Index als Mittel aus zehn Beobachtungsreihen bei 24°4 C 1,33289. Die Messungen wurden an zwei Paar menschlicher Augen ausgeführt, an denen eines 50jährigen Mannes und eines zweijährigen Kindes. Aus den gefundenen Werthen geht hervor, daß von der äußersten Schicht der Linsenkapsel aus die Zunahme des Index zuerst rasch, in der Nähe des Kernes aber langsamer erfolgt, ein Umstand, der für die dioptrische Wirkung der Linse von der allergrößten Bedeutung ist. „Denn einmal bewirkt derselbe die größtmöglichste Steigerung des totalen Brechungsvermögens, anderntheils, daß mit dieser Steigerung die sphärische Längenabweichung der Strahlen, welche am Rande der Pupille in die Linse eintreten, gleichen Schritt hält, so daß sich beide in vortheilhaftester Weise unterstützen und durch eine eigenthümliche Art von Aplanatismus die Undeutlichkeit der Bilder äußerer Objekte vermieden wird.“

Es handelt sich nun um die Bestimmung des Gesetzes, nach welchem die Indices sich mit dem Abstand von der Mitte der Linse ändern. Chossat hat bei verschiedenen Thieren eine größere Anzahl Linsenschichten gemessen, welche die allmälige Zunahme des Index nach der Mitte hin zeigen. Neun an einer Elephantenlinse ausgeführte Messungen lassen sich ziemlich gut durch die Formel

$$n = 1{,}440 - 0{,}079 \left(\frac{y}{b}\right)^2$$

wiedergeben, in welcher y den Abstand von der Mitte, b den halben Durchmesser der Linse ausdrückt.

Für eine Ochsenlinse fand Matthießen

$$n = 1{,}4720 - 0{,}0936 \left(\frac{y}{b}\right)^2, \qquad b = 8{,}75 \text{ Mm.},$$

für das menschliche Auge aber

$$n = 1{,}4150 - 0.0400 \left(\frac{y}{b}\right)^2, \qquad b = 4{,}5 \text{ Mm.}$$

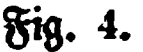
Infra-rothe Lichtstrahlen. Schon vor längerer Zeit hat Edmund Becquerel gezeigt, wie man die auf der Seite des Roth gelegenen unsichtbaren Strahlen des Sonnenspectrums sichtbar machen kann, indem man sie auf phosphorescente Substanzen wirken läßt, wo sie die Wirkungen, welche blaue oder vio-

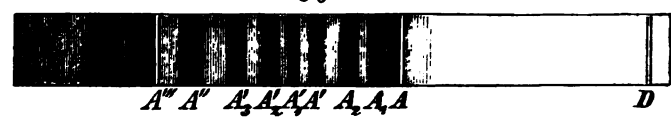
lette und ultraviolette Strahlen verursacht haben, wieder vernichten. Wirft man ein gehörig ausgebreitetes Spectrum gewöhnlichen Lichtes auf die phosphorescirende Substanz und läßt man auf die zur Phosphorescenz gebrachten Theile die infra-rothen Strahlen eines zweiten Spectrums wirken, so erkennt man, daß diese Strahlen nicht alle gleich wirksam sind; man findet Partien, welche den dunkeln Banden oder Linien des sichtbaren Theiles des Sonnenspectrums entsprechen. Um die Erscheinung zu beobachten, muß man indessen Substanzen anwenden, welche längere Zeit nachleuchten, länger als Flußspath oder Uranverbindungen; doch darf andererseits das Nachleuchten auch nicht zu lange in bedeutender Intensität dauern, wie bei Schwefel-Calcium, Baryum und Strontium. Am geeignetsten erwies sich die hexagonale Blende, deren Phosphorescenz Sidot vor einigen Jahren nachgewiesen hat. Dieselbe leuchtet sehr stark nach, doch nimmt die Intensität nicht zu langsam ab. Auf dieser Substanz wurden neuerdings von Becquerel Beobachtungen angestellt.[1]) Zu dem Ende wurden durch zwei verticale Spalten im Laden des verfinsterten Beobachtungszimmers mittels eines Heliostaten zwei Lichtbündel in das letztere geworfen. Das eine wurde mittels eines Schwefelkohlenstoffprismas mit einem Winkel von 60° und einer Linse in ein Spectrum zerlegt, welches die dunkeln Linien zeigte. Das zweite Spectrum wurde durch ein weißes Flintglas-Prisma gebildet, dasselbe soll nur die blauen und violetten Strahlen zur Erregung der phosphorescirenden Fläche liefern; es ist sogar zweckmäßig, zur Erleichterung der Beobachtung die rothen, gelben und grünen, also den hellsten Theil dieses Spectrums, durch ein vor den Spalt gesetztes blaues Kobaltglas abzuhalten. Man bringt die infra-rothe Partie des Spectrums durch Drehung des Prismas auf die ultraviolette des zweiten; dann werden die Wirkungen des zweiten Spectrums aufgehoben von den wirksamen des ersten, man sieht also das Licht verschwinden an den Stellen, wo das erste Spectrum wirksame Strahlen hat, während den unwirksamen Theilen des ersten Spectrums helle Stellen entsprechen.

Becquerel fand auf die Weise, das der active infra-rothe Theil jenseits A eine Ausdehnung hat, die etwas größer ist als

[1]) Annales de Chimie et de Physique. 5. série, T. X, p. 5. Comptes rendus, T. LXXXIII, p. 251.

diejenige zwischen den Linien A und D. (s. Fig. 4.) Bei A selbst beobachtete er zwei Linien A_1 und A_2, scheinbar so stark wie A. Dann folgt eine Gruppe A′, bestehend aus 4 Linien oder Banden (A′, A_1', A_2', A_3'), von denen die 3 ersten ungefähr gleiche Abstände haben, während der vierte, am stärksten brechbare, entfernter liegt. Darüber hinaus befindet sich eine ziemlich


Fig. 4.



diffuse, breite Bande A″, und noch weiter hin, nahe an der Grenze der Beobachtung, findet sich eine breite Bande A‴, die namentlich auf der brechbarsten Seite wohl begrenzt ist. Sie liegt ungefähr ebenso weit von A entfernt als D und scheint mit der von Fizeau und Foucault 1847 durch thermometrische Messungen gefundenen Linie identisch zu sein. Jenseits A‴ scheinen noch einige Banden zu liegen. Bemerkenswerth ist die große Intensität der activen Strahlen zwischen A″ und A‴; diese Erscheinung zeigte sich unabhängig von der Beschaffenheit der phosphorescirenden Substanz und des Prismas. Nicht blos das Sonnenlicht, sondern auch das Drummond'sche Kalklicht enthält eine solche besonders active Region im infra-rothen Theile.

Für die Wellenlänge λ der inactiven Banden des infra-rothen Lichtes hat Becquerel mit Benutzung von Interferenzstreifen die folgenden Werthe gefunden:

		Milliontel-Millim.
A‴	am wenigsten brechbarer Rand . . .	1310
	Mitte	1265?
	brechbarster Rand	1220
A′	. . . .	840

wobei λ für A = 761,5, B = 687,5, D = 589,2 vorausgesetzt.

Capitän Abney, sowie H. C. Vogel und O. Lohse haben sich neuerdings bemüht, den infra-rothen Theil des Sonnenspectrums zu photographiren. Der Erstgenannte hat die Bemerkung gemacht, daß gewisse Zusätze von organischer Materie (Harze, Balsame) zu den photographischen Präparaten die Em-

pfindlichkeit für gelbes und rothes Licht in noch viel höherem Grade steigern, als die von Herrn W. Vogel, Waterhouse u. A. zu demselben Zwecke verwandten Farbstoffe (s. dieses Jahrb. X, S. 133). Versuche, welche Vogel und Lohse mit verschiedenen Kohlehydraten anstellten[1]), ergaben auch bald Lichtwirkungen im Roth, und selbst „im Ultraroth ließen sich verschiedene Abschattirungen parallel den Fraunhofer'schen Linien erkennen.“ Auffallenderweise zeigten sich aber von der Fraunhofer'schen Linie B nach der weniger brechbaren Seite hin keine dunkeln (im Negativ hellen) Absorptionslinien mehr, „sondern im Gegentheil ungefähr in dem Theile des Spectrums, wo sich A befinden sollte, ein schmales Minimum der Lichtwirkung.“ Diese Abnormität verschwand indessen, als Licht angewandt wurde, das durch ein dunkelroth gefärbtes Ueberfangglas gegangen war; die Linien C, B, A und a traten deutlich hervor, aber die Lichtwirkung erstreckte sich nur wenig über A hinaus. Vogel und Lohse glauben daher, daß die früher im Ultraviolett erhaltenen Wirkungen „lediglich auf Reflexion innerhalb des Prismas zurückzuführen sind, und zwar von solchen Strahlen, die photographisch besonders wirken.“ Durch ungewöhnlich lange Expositionen gelang es ebenfalls nicht, noch einige Theile jenseits des sichtbaren rothen Theiles des Spectrums zu erhalten. Beiden Beobachtern erscheint es daher „kaum wahrscheinlich“, daß es auf diesem Wege gelingen werde, „weitere Regionen des Sonnenspectrums jenseits von A mit Hilfe der Photographie sichtbar zu machen, wie das in so ausgedehnter Weise im Ultraviolett möglich geworden ist.“

Dem entgegen hat nun John William Draper in Newyork darauf aufmerksam gemacht[2]), daß es ihm bereits 1843 gelungen, die infra-rothe Region des Sonnenspectrums zu photographiren und daß er hierüber im Maiheft 1843 des Philos. Magazine in einem mit einer Zeichnung versehen Artikel Bericht erstattet hat. Draper's Verfahren beruht darauf, daß die Wirkung des Tageslichtes auf eine nach Daguerre's Methode jodirte Silberplatte bei successiver oder gleichzeitiger Bestrahlung durch die für sich keine Wirkung gebenden ultrarothen Strahlen aufgehoben wird. Man erhält daher beim Hervorrufen durch Queck-

---

[1]) Poggend. Ann. Bd. 159, S. 297.
[2]) Philos. Magazine, Febr. 1877, p. 86.

silberdämpfe da, wo das Infra-roth von Fraunhofer'schen Linien durchsetzt wird, in Folge der dort nicht gehemmten Wirkung des Tageslichtes, eine Reproduction dieser Linien. Es ist also dieser Vorgang ganz demjenigen bei dem oben beschriebenen Bequerel-schen Verfahren analog.

Die Frage der Mehrheit der Spectren eines Körpers ist von A. J. Ångström und T. R. Thalén in ihren „Untersuchungen über die Spectra der Metalloide"[1]) eingehend erörtert worden. „Der Gedanke", so sprechen sich dieselben aus, „daß mit wachsender Temperatur, ja selbst bei Vermehrung der Masse des glühenden Gases, die Zahl der leuchtenden Streifen nicht zunehmen könne, liegt uns gänzlich fern; wir leugnen ebensowenig, daß die Helligkeit einiger Streifen schneller wachsen kann, als die anderer; dagegen ist die Behauptung mehrerer Physiker, es könnten anfänglich sichtbare Linien ganz verschwinden und das Spectrum seinen Charakter somit gänzlich ändern, theoretisch eben so unwahrscheinlich, wie im Widerspruche mit der Erfahrung. Wären derartige Erscheinungen wirklich anzunehmen, so würden spectroskopische Untersuchungen überhaupt unmöglich, jeder Körper würde rücksichtlich seines Spectrums die Rolle eines Proteus spielen." Damit soll indessen nicht die Möglichkeit geleugnet werden, daß ein Körper unter Umständen verschiedene Spectra liefern kann, wie denn z. B. das Absorptionsspectrum des Jodes gänzlich verschieden ist von dem Systeme heller Linien, welche die Funkenentladung für diesen Körper giebt; es würden namentlich die Spectra verschiedener allotropischer Modificationen eines und desselben Körpers verschieden sein.

Wenn es also bei den Gasen Allotropien giebt, so wird auch jeder derselben ein besonderes Spectrum angehören. Erträgt aber nur einer dieser Zustände die Temperatur des Erglühens, welche beim Durchgange des elektrischen Funkens eintritt, so wird man auch bei dieser Temperatur bloß ein einziges Spectrum, das gewöhnliche Linienspectrum, erhalten. So giebt es für den glühenden Sauerstoff blos ein Spectrum, weil das Ozon beim Glühen in gewöhnlichen Sauerstoff übergeht. Gewissen Beobachtungen zufolge kann der Schwefel auch als Gas verschiedene Formen annehmen. Ist dies richtig, so muß er verschiedene Absorptions-

[1]) Acta Soc. Upsal. 3. Ser. Vol. IX.

spectra besitzen; die Möglichkeit verschiedener Emissionsspectra wird aber davon abhängen, ob die complicirteren allotropischen Zustände dieses Stoffes bis zum Erglühen erhitzt werden können, ohne sich zu ersetzen.

„Es leuchtet ein, daß die besprochenen Fälle keine Ausnahme von der Regel bilden, ein einfacher Körper könne auch nur ein Spectrum besitzen; denn führt man die Allotropie auf molekulare Anordnungen zurück, so wird ein derartiger Zustand in spectroskopischer Hinsicht alle Kennzeichen eines zusammengesetzten Körpers darbieten und folglich gerade wie ein solcher durch die disruptive Entladung zerlegt werden."

Zur völligen Aufklärung erscheint es nöthig, die verschiedenen Theile des elektrischen Funkens und die verschiedenen Formen der Entladung genau zu betrachten. Geht zunächst der Inductionsfunke, bei Ausscheidung des Condensators, zwischen Platinelektroden in die atmospärische Luft über, so nimmt man bekanntlich am positiven Pol den gewöhnlichen Funken, umgeben von einer leuchtenden Hülle, wahr, die negative Elektrode aber ist mit einer Hülle blauvioletten Glimmlichtes bedeckt. Perrot hat gezeigt, daß die Hülle am positiven Pole, von ihm Aureole genannt, sich durch Blasen vom Funken wegtreiben läßt und der Massenentladung entspricht, während der Funke selbst eine Spannungsausgleichung ist und die disruptive Entladung darstellt, welche nicht wie die andere von elektrolytischen Wirkungen begleitet ist. Sind nun die Elektroden mit einer Lösung des Chlorides irgend eines Erd-Alkali benetzt, so wird die positive Aureole einen durchaus andern Anblick als vorher darbieten, während das negative Glimmlicht unverändert bleibt. In der Aureole erkennt man dieselben breiten Streifen, wie in der Bunsen'schen Flamme bei Einführung des nämlichen Salzes; es setzen sich diese eigenthümlich schattirten, fast ausschließlich den metallischen Oxyden angehörigen Banden aus ganz außerordentlich dicht neben einander liegenden Linien zusammen und sie unterscheiden sich leicht von den eigentlichen, unregelmäßig zerstreuten Linien, welche dem Funken selbst angehören und die einzelnen Elemente charakterisiren. Die Entladung erfolgt übrigens, wie die Beobachtung im rotirenden Spiegel zeigt, im eigentlichen Funken augenblicklich, wogegen sie in der Aureole merkliche Zeit in Anspruch nimmt.

Es lagern sich nun die Spectra der continuirlichen und der

disruptiven Entladung des Inductionsfunkens über einander. Das einem zusammengesetzten Körper, meist einem Metalloxyde, angehörige Spectrum der Aureole und dasjenige des Funkens selbst, welches den elementaren Körpern, also den Metallen und den Gasen, die der Funke durchbricht, angehört, können nicht in einander übergehen. Läßt man z. B. zwischen Aluminiumdrähten, parallel der verticalen Spalte des Spectroskopes den Funken einer Leydener Flasche überschlagen, so enthält der mittlere Theil des Spectrums die Linien des Metalles und die der Luft, während der obere und untere Theil ein canellirtes Spectrum giebt, das der Aureole angehört und dem Oxyde des Metalles zuzuschreiben ist. Im galvanischen Kohlenlichte kann man bei Einführung von Aluminium das Spectrum des Oxydes sehr deutlich sehen; von den Metalllinien erscheinen dann nur die beiden violetten Streifen zwischen den Fraunhofer'schen Linien H.

Das Gesagte läßt sich in folgende Sätze zusammenfassen, die, wie bei festen und flüssigen, so auch bei gasförmigen Körpern gelten.

1. Die disruptive Entladung, welche dann stattfindet, wenn die elektrische Spannung hinlänglich groß ist, zerstäubt im Allgemeinen den Körper in seine kleinsten Theilchen, sowie sie ihn auch chemisch zersetzt, wenn er eine Verbindung ist. Die Erscheinung des Glühens, welche beide Vorgänge begleitet, darf nicht als eine Folge der Temperaturerhöhung betrachtet werden; im Gegentheile kann man sagen, daß die hohe Temperatur selbst von dem Einflusse der chemischen oder mechanischen Kraft herrührt, welche den Körper zertheilt. Außer der unmittelbar von der disruptiven Entladung herrührenden Zerlegung können auch noch secundäre chemische Wirkungen eintreten.

2. Wenn sich die Electrcität auf dem Wege der Leitung fortpflanzt, so sind neben den thermischen Wirkungen, welche dem Leiter selbst angehören und dem Quadrate der Stromstärke proportional wachsen, noch die Wirkungen zu unterscheiden, welche sich an den Grenzen zweier sich berührender Leiter entwickeln und der Stromstärke selbst proportional sind. Bei einfachen Körpern sind diese letzteren Wirkungen Temperaturvariationen, bei zusammengesetzten chemische Vorgänge, die elektrolytischen Erscheinungen.

Die Arbeit von Ångström und Thalén verbreitet sich weiter über die Spectra des Kohlenstoffs und Stickstoffs.

Bei den Versuchen wurde immer die elektrische Entladung angewendet, entweder mittels eines großen Ruhmkorff'schen Inductionsapparates oder einer Säule von 50 Bunsen'schen Elementen oder eines Inductionsstromes von schwacher Spannung aber großer Elektricitätsmenge, z. B. des Extrastromes eines Faraday'schen Elektromagneten. Der Spectralapparat gestattete die Anwendung von 6 Prismen.

Die Spectra des Kohlenstoffes und seiner Verbindungen. Swan hat zuerst (1857) für alle Kohlenwasserstoffe dieselben fünf Streifen als charakteristisch betrachtet, von denen später (1862) Attfield glaubte, das sie dem Kohlenstoff selbst angehören, namentlich weil sie sich bei den Kohlenoxyden und Kohlenwasserstoffen in gleicher Weise zeigten. Ebenso fand van der Willigen beim Ueberspringen des Inductionsfunkens zwischen sehr genäherten Kohlenspitzen dasselbe Spectrum, wie nach Benetzung der Elektroden mit einem flüssigen Kohlenwasserstoffe oder bei Verbrennung ölbildenden Gases, und schrieb dasselbe daher der Kohle selbst zu.

Attfield fand die Streifen der Flammenspectrums-Banden zusammengesetzt aus zahlreichen sehr feinen Linien, deren Intensität nach einer Seite hin abnimmt. Die Banden wurden von ihm am glänzendsten in der Flamme des Cyangases beobachtet, welches außer acht Banden von B bis über H auch noch im Roth eine Reihe solcher Banden zeigt, deren Intensität nach der entgegengesetzten Seite wie bei den ersteren abnimmt. Im Funkenspectrum dehnen sich diese Banden wieder nach dem Gelb hin aus.

Vier von diesen acht Banden kommen nun bei allen Kohlenwasserstoffen vor, und Ångström und Thalén glauben daher, daß dieselben wahrscheinlich den Verbindungen als solchen angehören.

Im Widerspruch mit Plücker (1865) constatirten beide Physiker die Abwesenheit dieser vier Banden im Spectrum des vollständig reinen Kohlenoxydes, welches nebst Kohlensäure eine eigenthümliche Reihe von Banden zeigt.

Es giebt hiernach vier Systeme von Streifen bei den Kohleverbindungen: die beiden ersten bilden die Enden des Cyanspectrums, daß dritte System gehört den Kohlenwasserstoffen, das vierte dem Kohlenoxyd an.

Im Gegensatze zu Plückers Hypothese der Existenz von

Spectren verschiedener Ordnung glauben Ångström und Thalén, daß alle diese Bandenspectra den Verbindungen angehören. Als elementares Spectrum des Kohlenstoffes dagegen betrachten sie ein Linienspectrum, welches beobachtet wurde bei disruptiven Entladungen durch die verdünnten Oxyde, und welches sie auch bei sehr starken Funken nachgewiesen haben in den Kohlenwasserstoffen und beim Cyan, wo es sonst nicht erscheint. Die Lage der Linien, aus denen dieses Spectrum besteht, geben sie in Zehnmilliontel Millimetern wie folgt an:

Spectrum des Kohlenstoffs.

Farbe	Wellenlänge	Intensität	Farbe	Wellenlänge	Intensität
Roth	6583,0	2	Gelb	5379,0	6
	6577,5	1	Grün	5150,5	4
Orange	5694,1	4		5144,2	3
	5660,9	4		5133,0	5
	5646,5	3			
	5638,6	5	Indigo	4266,0	1 breit

Von diesen elf Linien ist besonders charakteristisch die Doppellinie im Roth, welche Huggins bei der Kohlensäure entdeckt hat.

Für ihre Deutung der verschiedenen Spectren führen Ångström und Thalén noch die Thatsachen an, daß zwischen Kohlenelektroden die Streifen des Linienspectrums in der Mitte erlöschen, wie es die Metalllinien thun, und daß bei Anwendung von Verbindungen des Kohlenstoffs gleichzeitig mit diesen Streifen diejenigen des Sauerstoffs, beziehentlich Wasser- oder Stickstoffes auftreten.

Ferner zeigt sich an Kohlenelektroden eine Aureole, welche eine continuirliche Entladung andeutet; dieselbe giebt im Stickstoff die blauen und violetten Banden des Cyans, im Wasserstoff die der Kohlenwasserstoffe, im Sauerstoff das Spectrum, welches mit Kohlenoxyd gefüllte Geißler'sche Röhren zeigen.

Kohlensäure wird von der Entladung zersetzt und giebt nur das Spectrum des Kohlenoxydes. Die von Plücker beobachtete Thatsache, daß bei gesteigerter Energie der Verbrennung von Cyangas die rothen Streifen deutlicher werden, sowie eigene Ver-

suche mit dem Funken in einem Cyangasstrome, der allmälig immer freier von beigemengter Luft wurde, haben Ångström und Thalén zu der Ansicht gebracht, daß die Entstehung der rothen Streifen im Spectrum des Cyangases der Bildung von Kohlensäure zuzuschreiben ist, die auch in übrigens ganz reinem Cyangas, in Folge der nicht absolut zu verbannenden Feuchtigkeit, stattfindet.

Die Uebereinstimmenung der Spectra der verschiedenen Kohlenwasserstoffe erklärt sich durch die Bildung von Acetylen, das nach Berthelot ein gemeinsames Product unvollkommener Verbrennung aller Kohlenwasserstoffe ist.

Die Erscheinung endlich, daß im Spectrum des Kohlenoxydgases im Violett, nahe bei G, eine sehr helle Linie auftritt, die der Kohle selbst angehört, ist ganz analog dem Auftreten einzelner Metalllinien in den Spectren der Metalloxyde.

Nachstehend folgen die Wellenlängen der Linien im Spectrum des Kohlenwasserstoffes und Kohlenoxydes, wie sie theils durch directen Vergleich mit dem Sonnenspectrum, theils durch mikrometrische Messungen erhalten wurden.

Kohlenwasserstoff.

1. Gruppe Orange	2. Gruppe Gelb	3. Gruppe Grün	4. Gruppe Blau	5. Gruppe Indigo
6187,3	5633,0	5164,0	4736,0	4311,0
6119,0	5583,0	5128,0	4714,0	(breit)
6056,0	5538,0	5097,5	4697,0	
6000,8	5500,0		4682,0	
5953,5	5466,0			

Mikrometrische Messungen.

Gelbe Gruppe			Grüne Gruppe		
α) 5633,0	5592,0	5570,9	α) 5164,0	5135,5	5103,0
—	5589,0	5568,3	—	5133,8	5100,0
5604,0	5585,5	5564,8	5144,0	5132,0	γ) 5097,7
5602,0	β) 5583,0	5561,4	5142,5	5129,7	5095,5
5600,0	5580,4	5557,6	5141,0	β) 5128,0	5092,1
5597,5	5577,2	5553,5	5139,2	—	5089,3
5594,5	5574,3	5549,8	5137,3	5106,3	5085,9

Gelbe Gruppe			Grüne Gruppe		
5546,1	5513,6	5476,0	**5082,4**	5044,7	5000,0
5542,3	5509,5	5471,0	**5079,2**	**5040,2**	4996,0
γ) 5538,0	5504,3	ε) 5466,0	5076,0	**5036,7**	4991,5
5534,5	δ) 5500,0	5461,0	5072,7	5033,0	4987,5
5530,6	5496,0	5455,5	**5069,4**	5029,0	4983,0
5526,7	5491,5	5450,0	**5066,5**	5024,5	4978,0
5522,3	5486,0	5444,5	5062,8	5021,5	4973,5
5517,7	5479,5	—	5059,5	5016,7	4969,0
			5055,6	5012,2	4964,0
			5052,2	5008,5	—
			5048,5	5004,5	—

Kohlenoxyd.

Roth	Orange	Gelb	Grün	Blau	Indigo	Violett
Gruppe (a)						
6622,0	6078,0	5607,5	5197,0	4833,5	4509,0	4209,0
Gruppe (b)						
—	6398,5	4817,0 5397,5	5015,0	4697,0	4394,0	4131,0

Mikrometrische Messungen.

Gelbe Gruppe (a)	Grüne Gruppe (a)	Blaue Gruppe (a)	
5607,5	5197,0	4833,5	4796,0
—	—	—	4792,5
5591,8	—	—	**4788,8**
5588,3	5186,5	4822,5	**4785,5**
5585,5	5183,5	4820,3	4780,6
5582,5	5181,5	4818,1	4776,4
5578,5	5178,5	4816,0	4772,2
5574,0	5175,0	4813,5	**4767,8**
5570,5	5172,5	4811,0	**4762,8**
5566,5	5169,5	4808,6	4757,7
5562,2	5166,2	4805,7	**4753,0**
5557,5	5162,0	4802,8	**4748,0**
—	—	4799,4	

Die hier fett gedruckten Zahlen gehören intensiven Linien an.

Die Spectren des Stickstoffes und seiner Verbindungen. Die von Plücker als Stickstoffspectra erster und zweiter Ordnung bezeichneten Spectra betrachten Ångström und

Thalén als das einer Verbindung und das des Stickstoffes selbst. Das Linien- oder Bandenspectrum entsteht, je nachdem die Entladung disruptiv oder durch Leitung erfolgt; das letztere bildet sich also ebensowohl in der freien Luft, als in dem verdünnten Stickstoff einer Geißler'schen Röhre. Der positive Pol zeigt bei Entladungen durch die Luft im Roth und Gelb Banden von ganz anderem Aussehen und Verhalten unter wechselnden Umständen als im Grün, Blau und Violett. Es könnte dies wohl darauf deuten, daß dieselbe zwei verschiedenen Körpern angehören. Der negative Pol zeigt nur Banden in den drei letztgenannten Farben. In den Geißler'schen Röhren tritt das positive Aureolenspectrum längs der ganzen Capillarröhre auf, das negative ist noch ausgebreiteter und wird mit abnehmendem Druck immer heller. Welche Verbindung dieser letztern zuzuschreiben ist, konnte nicht ermittelt werden; das positive Spectrum der continuirlichen Entladung aber wird durch die Bildung von Stickoxyd bedingt. Die dazu nöthigen Spuren Sauerstoff finden sich immer, wie auch die Wasserstofflinie Hα immer in den Stickstoffröhren auftritt. Untersalpetersäure, deren Dämpfe sich reichlich bilden beim Durchgange continuirlicher Entladungen durch feuchte Luft, ist wohl nicht der hierbei ins Spiel kommende Körper, wie sich aus den Abweichungen des fraglichen Spectrums von dem Absorptionsspectrum der Untersalpetersäure schließen läßt.

Was speciell das Stickoxydspectrum anlangt, so setzt sich dasselbe zusammen aus vier Gruppen von eigenthümlich schattirten Banden vom äußersten Roth bis gegen die Linie b hin und weiterhin aus isolirten Banden bis zum äußersten Violett. Diese sämmtlichen Banden sind abgeschattet nach der Seite der größeren Brechbarkeit zu. Jede Bande der ersten vier Gruppen enthält drei Streifen, von denen der erste, welcher jedesmal der hellste ist, dem zweiten viel näher steht, als dieser dem dritten. In den hellsten Partien des Spectrums glaubt Thalén öfters eine Zweitheilung des zweiten und eine Dreitheilung des dritten Streifens wahrgenommen zu haben. Die Abstände der jedesmal zusammengehörenden Streifen (im Spectrum directer Wellenlänge) nehmen vom Roth an regelmäßig ab; gegen die Wellenlänge 5500 decken sich aber theilweise die einzelnen Gruppen, und es ist deshalb in der folgenden Tabelle angegeben, welcher Gruppe jeder Streifen angehört.

Stickstoffoxyd.

Farbe	Wellenlänge			Intensität
	1. Linie	2. Linie	3. Linie	
	6870,7	—	—	Sehr schwach
	6785,7	6778,6	6760,0	
Roth	6701,0	6693,4	6673,5	
	6621,8	6614,2	6594,7	
	6542,3	6533,8	6516,3	
	6465,5	6458,6	6440,6	
	6392,5	6384,8	6366,8	
	6321,0	6313,8	6294,9	Sehr stark
	6249,2	6242,6	6225,5	
	6183,2	6175,1	6158,2	
Orange	6125,4	6118,8	6102,1	Sehr schwach
	6066,3	6060,6	6043,3	
	6011,8	6004,6	5987,8	
	5957,3	5950,5	5933,3	
	5904,6	5897,5	5882,5	
	5853,0	5846,1	5830,5	
	5801,8	5795,3	5780,6	Sehr stark
	5752,0	5745,6	5730,7	
	5703,8	—	5682,5	
	5657,9	—	5637,2	Sehr schwach
	5612,6	—	5594,2	
	5567,9	5563,0	5551,8	
Gelb	5525,2	5518,7	5506,0	
	5482,8	—	—	
	5513,4	—	5493,7	
	5476,9	5472,6	—	
	5441,9	5437,0	5422,1	
	5406,4	5401,7	5387,4	Sehr stark
	5371,7	5366,7	5353,2	
	5339,7	—	—	Sehr schwach
	5306,3	—	—	
	5273,8	—	5256,3	
	5244,6	5239,3	5226,5	
	5213,1	5207,7	5196,1	Sehr stark
Grün	5183,4	5179,3	5165,8	
	5153,7	5149,0	5138,7	
	5126,5	—	—	
	5097,7	—	—	
	5065,6	—	—	
	5032,0	—	—	

Fortsetzung des Stickoxydspectrums.

Grün	Blau	Indigo	Violett	Aeußerstes Violett
4972,0	4813,0	4489,0	4203,0	3952,0
4919,0	4722,0	4417,0	4144,0	
	4666,0	4346,0	4098,0	
	4649,0	4271,0	4063,0	
	4574,0		4062,0	

Für die Linien im Lichte des negativen Poles geben Ångström und Thalén folgende Wellenlängen an:

I. Gruppe		II. Gruppe		III. Gruppe.	
Grün	5227,5	Blau	4709,3	Indigo	4281,0
	5150,0		4653,5	Violett	4239,0
	—		4601,2		4203,0
		Indigo	4555,2		4175,0
			4516,5		

Den möglichen Fehler bei den mikrometrischen Messungen schätzt Thalén auf 1,4 in der Gegend von b, auf 2,0 bei D und 3,2 bei C; er glaubt aber, daß die wirklichen Fehler immer unter diesen Grenzen geblieben sind.

Messungen von ähnlicher Genauigkeit liegen nur von Vogel (Poggend. Ann. 146, S. 569) für käufliche Geißler'sche Röhren mit Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff vor. Thalén fand die Linien der beiden ersten Röhren, abgesehen von den Wasserstofflinien Hα, Hβ, Hγ, mit denen des Kohlenoxydes übereinstimmend. Die der Stickstoffröhre sind die hellsten der von Ångström und Thalén für Stickoxyd gefundenen, und diesem Körper gehören auch einige von Vogel am negativen Pole beobachtete Streifen an.

Im Anschluß an diese Untersuchungen von Ångström und Thalén gedenken wir noch einer auf den Stickstoff bezüglichen Arbeit von G. Salet,[1]) die an eine von Schuster gemachte Bemerkung anknüpft. Letzterer hat nämlich im Jahre 1872 die

[1]) Comptes rendus LXXXII, p. 223. Poggend. Ann. Bd. 158, S. 329.

Behauptung aufgestellt, daß Stickstoff, mit Natrium in einer Geißler'schen Röhre erhitzt, nicht mehr das charakteristische geriefte Spectrum giebt und er hält die in diesem Falle beobachteten Lichtlinien für das eigentliche Spectrum des reinen Stickstoffes. Salet versucht nun dagegen nachzuweisen,

daß man das geriefte Spectrum mit Stickstoff auch im Contact mit Natrium erzeugen kann;

daß das Verschwinden des gerieften Stickstoffspectrums von dem des Stickstoffs selbst herrührt, welche unterm Einflusse der Elektricität vom Natrium vollständig absorbirt wird, und

daß das von Schuster beschriebene Spectrum sehr wahrscheinlich den Dämpfen des alkalischen Metalles zugeschrieben werden muß.

Salet ließ durch Alvergniat eine 12 Cm. lange, 2 Cm. weite, beiderseits geschlossene Röhre aus hartem Glas anfertigen, an deren einem Ende, etwa 1 Cm. von einander entfernt, zwei Aluminium-Elektroden eingeschmolzen waren, während an das andere eine Tubulatur angeschmolzen war, die eine Erweiterung bildete. In diese Erweiterung wurde ein Stückchen Natrium gebracht und dann die Tubulatur an die Quecksilberluftpumpe gelöthet. Nachdem der Apparat luftleer gemacht worden, wurde das Natrium erhitzt, worauf es aufschwoll und einige Zeit unter Wasserstoffverlust ins Sieden gerieth, worauf es bei noch höherer Temperatur langsam verdampfte. Mittels einer Stichflamme wurde nun der Apparat von der Pumpe getrennt und das flüssige, glänzende Natriumkügelchen in das Experimentirrohr geführt. Nach dem Erkalten wurde die Erweiterung abgetrennt und die Röhre direct an die Pumpe gelöthet. Das Evacuiren wurde nun wiederholt und das Natrium verflüchtigt, doch mit der Vorsicht, daß die Verdichtung des Dampfes nur in dem Theile der Röhre geschah, wo sich keine Elektroden befanden; dann ließ man reinen trocknen Stickstoff eintreten. Noch dreimal wurde das Stickgas evacuirt, mit der Vorsicht, jedesmal das Natrium zu verflüchtigen; endlich wurde der Apparat bei einem Gasdrucke von ungefähr 5 Mm. verschlossen. Man konnte nun die Kügelchen schmelzen, vereinigen und wieder verflüchtigen bis zu zwölfmal mit derselben Gasmasse, ohne daß das Aussehen der zwischen den Elektroden überspringenden Funken einer Holtz'schen Maschine oder eines Inductoriums mit Leidener Flasche im Mindesten

verändert worden wäre. „Der Raum zwischen den Elektroden war violett rosafarben und zeigte das geriefte Spectrum mit der größten Deutlichkeit.“

Bei Anwendung einer Holtz'schen Maschine war der Flammenstrahl, der das geriefte Spectrum gab, instantan. Denn wenn man denselben durch die Glasscheibe der Maschine betrachtete, auf welcher man mit Dinte schwarze Punkte gemacht hatte, so erschienen diese noch völlig deutlich, auch als die Handhabe der Maschine 50 Umdrehungen in der Minute machte; woraus folgt, daß die Entladung nicht 1/3000 Secunde dauert.

Wurde das Natrium durch Verflüchtigen in die Nähe der Elektroden gebracht, so liefen die dem Funkenstrome benachbarten Theile sofort an, das Natrium verlor sein metallisches Ansehn und wurde bräunlichschwarz. Gleichzeitig gehen in dem elektrischen Lichte die einer größeren Verdünnung entsprechenden Veränderungen vor. Erneuert man die Natriumoberfläche, so geht diese Wirkung fort und das Stickstoffspectrum verschwindet bald gänzlich; das Licht wird gelblich und rührt fast gänzlich von Natrium her.

Um die Absorption des Stickstoffs durch das Natrium direct nachzuweisen, ließ Salet eine Röhre construiren, welche ein abgekürztes Barometer trug, und führte Stickstoff unter einem Druck von 27 Mm. ein. Schon nach einigen Minuten, nachdem die Natriumoberfläche zweimal erneuert worden war, konnte kein Unterschied mehr im Niveau des Quecksilbers in den beiden Schenkeln des Barometers beobachtet werden. Auch hat er auf chemischem Wege den vom Natrium unterm Einflusse des elektrischen Funkenstromes gebundenen Stickstoff nachgewiesen.

Neuerdings [1]) ist auch A. Schuster diesen Ausführungen Salet's beigetreten.

Spectrum des Indiums. Im Spectrum des zwischen zwei Elektroden aus metallischem Indium überspringenden Funkens einer Inductionsspirale beobachteten W. Clayden und Ch. T. Heycock 10 Streifen. [2]) Das gewöhnlich beschriebene Spectrum mit 2 Linien im Indigo und einer im Violett erhält man, sobald der Funke das Chlorid des Metalles zersetzt und

---

[1]) Nature XV, p. 447.

[2]) Philos. Magazine, 5. ser. II. (1876), p. 387.

verflüchtigt. Thalén giebt für die Wellenlänge 4532, 4509 und 4101 an, während Clayden und Heywon bei der mittleren 4510 für den genaueren Werth halten. Springt aber der Funke zwischen metallischen Spitzen über, so zeigen sich 16 über das ganze Spectrum vertheilte Linien, nämlich außer den beiden brechbarsten Streifen des Chlorides noch 14 weniger brechbare, während 4532 fehlt. Die Linie 4101 erscheint bedeutend in ihrer Helligkeit geschwächt. Folgendes sind die Zahlwerthe für die Wellenlängen der 16 Linien in Zehnmilliontel-Millimetern:

Wellenlänge	Intensität	Bemerkungen
6906 . . .	6	scharf begrenzt
6193 . . .	10	desgl.
6114 . . .	2	neblig
6095 . . .	8	etwas neblig
5922 . . .	4	neblig
5905 . . .	4	desgl.
5862 . . .	2	desgl.
5820 . . .	8	etwas neblig
5250 . . .	10	etwas neblig
4680 . . .	8	Bande
4656 . . .	8	desgl.
4638 . . .	8	desgl.
4510 . . .	10	scharf
4101 . . .	8	desgl.

Die Linie 6906 ist durch ihre extreme Lage ausgezeichnet; nur Kalium, Strontium und Antimon liefern Linien von noch geringerer Brechbarkeit. Die Linie 5250 ist hellgrün, die drei Banden hellblau gefärbt; letzere sind nach dem Violett aber scharf begrenzt.

Salpetersaures Indium zeigte die drei Linien des Chlorids; doch blitzten auch zeitweilig Spuren anderer Linien auf, ohne daß es indessen gelang, dieselben deutlich zu erzeugen.

Zu den Beobachtungen wurde ein Spectroskop mit vier Prismen benutzt, welches sehr ausgedehnte Spectra lieferte.

Absorptionsspectra des Granates und Rubins. Bei einem geschliffenen orientalischen Granat von rubinrother Farbe fand H. W. Vogel einen Streifen α bei F $^1/_2$ b im Grün, einen schwächern γ zwischen b und E und einen stärkeren β bei D. Dieselben Streifen zeigte auch ein bräunlicher böhmischer Granat, es flossen aber wegen der dunkleren Färbung α und β in einen Streifen zusammen. Ein noch dunklerer Pyrox ver-

schluckte die linke Seite des Spectrums vollständig, β trat nur im Sonnenlicht vollständig hervor.

Bei einem Rubin beobachtete Vogel einen verwaschenen Streifen zwischen D und E mit der höchsten Intensität bei D 1/3 E. Ein unechter Rubin, Goldglas, zeigte einen ähnlichen Streifen, nur weniger verwaschen, und die höchste Intensität lag näher an E (E 1/3 D). [1]

Quantitative Spectralanalyse. Im neunten Jahrgang dieses Jahrbuches, S. 70, ist der früheren Arbeiten des Prof. Vierordt über die Photometrie der Absorptions-spectra und quantitative chemische Analyse gedacht worden. In einem neueren Werke [2] hat derselbe nun noch verschiedene Anwendungen der dort entwickelten Methoden veröffentlicht.

Zunächst war es die „große practische Wichtigkeit der Bestimmung des Farbstoffgehaltes der Zuckersyrupe sowie der entfärbenden Kraft der Knochenkohle", die ihn veranlaßte, sein Verfahren der quantitativen Spectralanalyse „auch zu diesem Zwecke zu verwenden und zugleich an diesem Beispiele, durch gehörige Variation der Versuchsbedingungen, das allgemeine Gesetz der, von den Physikern bis jetzt noch nicht untersuchten, Absorption der Farbstoffe durch poröse feste Körper darzulegen."

Obgleich wir auf Einzelheiten hier nicht eingehen können, mag doch bezüglich der ersten Aufgabe erwähnt werden, daß Vierordt für den Farbstoffgehalt des mit Kohle behandelten Zuckersyrups, ausgedrückt in Werthen der Extinctions-Coefficienten für die Spectralregion F bis F_{10} G, die Formel giebt

$$f = \frac{v \cdot c^2}{k} \gamma,$$

wobei v das Volumen des Zuckersyrups, c sein Farbstoffgehalt vor der Behandlung mit Kohle, k die zur Verwendung gekommene Kohlenmenge und γ einen Coefficienten bedeutet, dessen Werth von der entfärbenden Kraft der Kohle abhängt und um so kleiner ist, je größer diese ist. Weiter untersucht dann Vierordt die Farbstoff-Imbibition von Gallertplättchen, Papier, Gold-

[1] Berichte der deutschen chem. Ges. X, S. 373.

[2] Die quantitative Spectralanalyse in ihrer Anwendung auf Physiologie, Physik, Chemie und Technologie. Mit 4. lith. Taf. Tübingen 1876.

schlägerhaut und thierischen Geweben. Alsdann beschäftigte er sich mit Spectraluntersuchungen über das Blut von Säugethieren, bespricht das Absorptionsspectrum der Flüssigkeit von Cystenkröpfen, der blauen und karmesinrothen Gallenpigmente, normaler und kranker Menschenharne, des Harnes einiger Säugethiere, einiger pathologischen serösen Transsudate und der Fäces. Zum Schluß giebt das Buch noch eine Reihe von Bemerkungen „zur Technik und Methode der quantitativen Spectralanalyse."

Wir müssen uns damit begnügen, unsere Leser auf diesen reichen Inhalt des Vierordt'schen Werkes aufmerksam zu machen.

Geradsichtiges Taschenspectroskop von Adam Hilger.[1]) Unter den geradsichtigen Spectroskopen (Spectroscopes à vision directe) sind die Taschen- oder Miniaturspectroskope wohl die verbreitetsten; sie geben bei mäßiger Dispersion ein sehr intensives Spectrum und eignen sich daher besonders für solche Zwecke, bei denen man es mit schwachen Lichtquellen zu thun hat, z. B. zur Beobachtung von Sternspectren. Indessen leiden die besten der bisherigen Taschenspectroskope, die von J. Browning in London und J. G. Hoffmann in Paris, an dem Uebelstande einer gar zu geringen Dispersion und dem Abbrechen des Spectrums weit vor seiner sichtbaren Grenze im Blau. Durch Anwendung von Prismensätzen von bedeutender Zerstreuungskraft hat nun Adam Hilger in London (192 Tottenham Court Road) einestheils die Dispersion dieser Instrumente bedeutend erhöht, anderntheils es erreicht, daß man das ganze sichtbare Spectrum von äußersten Roth (A und darüber hinaus) bis zum äußersten Violett (H und darüber hinaus) mit einem Blicke übersieht. Dabei erscheinen die Linien und Liniengruppen, wenn nur das Ocular richtig eingestellt ist, sämmtlich äußerst scharf, und das ganze Spectrum ist von großer Lichtstärke. Hilger erreicht dies einestheils durch Hinzufügung eines achromatischen Oculars zwischen Prisma und Auge, anderntheils durch eine Cylinderlinse zwischen Spalt und Prisma anstatt der gewöhnlich sphärischen Collimatorlinse. Diese Linse, deren Achse der brechende Kante des Prismas parallel ist, bewirkt nicht nur eine scharfe Begrenzung des Spectrums nach

[1]) Mittheilung von H. Schellen in den Beiblättern z. d. Ann. d. Phys. u. Chemie. Bd. 1, S. 124.

unten und oben, sondern verbreitet auch eine Fülle von Licht über das ganze Spectrum.

Ein größeres Instrument dieser Art von 22 Ctm. Länge kostet in elegantem Etui von Messing 40 Mark, ein kleineres 35 Mark.

Das Saccharimeter von Laurent.

Bei den gebräuchlichen Saccharimetern, namentlich dem von Soleil, kommt es darauf an, durch Bewegung gewisser Theile des Instruments die zwei Farbentöne, welche den beiden Hälften des Gesichtsfeldes zukommen, vollständig identisch zu machen. Bei geringer Verschiedenheit beider Nuancen ist indessen die Erkennung des Unterschiedes, namentlich bei ermüdetem Auge, sehr unsicher, zumal auch die Färbung der Lösung, die man zu prüfen hat, oft störend einwirkt. Schon Cornu und Dubosq haben deshalb eine veränderte Construction des Polarisators in Vorschlag gebracht; am geschicktesten und vollkommensten erscheinen diese Uebelstände bei dem Instrumente beseitigt, welches neuerdings Léon Laurent [1]) in Paris construirt hat.

Der Apparat besteht aus einem Gasbrenner und zwei an den Enden einer Alhidade befestigten, den Polarisator und Analysator enthaltenden Hülsen, zwischen denen die Röhre mit der zu prüfenden Flüssigkeit eingeschalten wird. Die Flamme des Brenners, welche ein außerordentlich intensives Licht giebt, wird durch Kochsalz gelb gefärbt. Die noch vorhandenen blauen und violetten Strahlen werden durch eine Platte von doppeltchromsaurem Kali absorbirt, welche sich in der der Flamme zugekehrten Hülse befindet; die letztere enthält ferner noch ein als Polarisator dienendes, um die Achse der Hülse drehbares, doppelt brechendes Prisma und ein Diaphragma, welches nur dem außerordentlichen Strahle den Durchgang gestattet. Dann geht dieser Strahl durch die Oeffnung eines Diaphragmas, welche zur Hälfte durch eine dünne, parallel zur Achse geschliffene Glasplatte bedeckt ist, deren Dicke dem Gangunterschiede von einer halben Wellenlänge entspricht. In der andern Hülse liegt der Analysator, ein Nicol'sches Prisma und ein Galilei'sches Fernrohr, an dem eine Alhi-

[1]) Dingler's Polytechn. Journ. Bd 223, S. 608, m. Abbild.

bade befestigt ist, welche auf einem getheilten Kreise in einer zur Achse der Röhre senkrechten Ebene drehbar ist.

Beim Gebrauch bringt man zunächst eine Röhre mit destillirtem Wasser zwischen Polarisator und Analysator und regulirt so, daß beide Theile des Gesichtsfeldes dunkelgraugelb in ganz demselben Tone erscheinen. Bringt man nachher die Röhre mit der zu prüfenden Flüssigkeit an die Stelle der Wasserröhre, so muß man den Nicol nach rechts oder links drehen um einen Winkel, den man auf dem getheilten Kreise abliest.

Wärmelehre.

Ausdehnung der Körper durch die Wärme.

Paul Glatzel[1]) hat neuerdings einige Versuche über die Ausdehnung von Metallen und Hölzern beschrieben, die er im physikalischen Laboratorium des Friedrich-Wilhelms-Gymnasiums zu Berlin mit einem vom Mechaniker Fueß herrührenden Apparate aufgeführt hat.

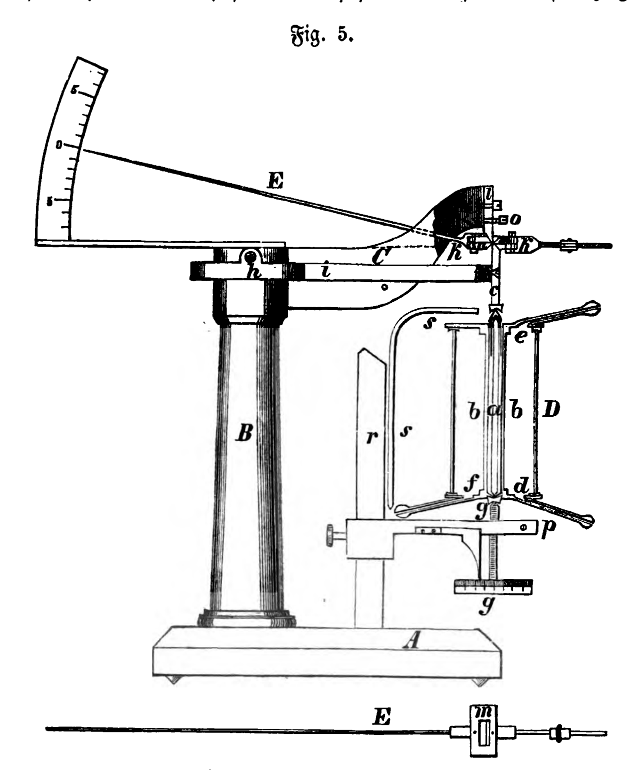
Dieser Apparat zeichnet sich sowohl durch Einfachheit der Construction und Billigkeit, als auch dadurch aus, „daß ein Versuch damit sich sehr leicht und vor Vieler Augen, also z. B. bei einer Vorlesung anstellen läßt.“ Seine Haupttheile sind das Stativ, bestehend aus dem Sockel A, der Säule B und dem Träger C; der Erhitzungsapparat D und das Fühlhebelsystem E (s. Fig. 5).

Das Stativ ist massiv und besteht aus Gußeisen. Am oberen Ende des Trägers C ist die Schneide l befestigt, an der Säule aber ist ein um h drehbarer Arm i angebracht, der an seinem Ende die Schneide c trägt. Zwischen beiden Schneiden befindet sich der Fühlhebel, dessen langer Arm durch eine Durchbrechung des Trägers geht und mit seinem Ende auf eine Scala zeigt. Auf die untere Schneide c wirkt das im Erhitzungsapparate befindliche Stäbchen a und hebt sie in die Höhe, wenn es sich ausdehnt, wodurch der Fühlhebel k um die Schärfe der obern Schneide l gedreht wird. Dem Fühlhebel ist eine außer-

[1]) Neue Versuche über die Ausdehnung der Körper durch die Wärme. Inaugural-Dissertation. Halle a. S. 1876. Annalen d. Physik u. Chemie, Bd. 149, S. 497.

ordentliche Empfindlichkeit gegeben durch folgende Einrichtung. Mit dem Zeiger fest verbunden sind ein Paar Stahlplatten m und n, die mit einander verschraubt sind und beide einen viereckigen Ausschnitt haben, wie dies die unter der Hauptfigur befindliche obere Ansicht des Fühlhebels noch deutlicher zeigt.

Fig. 5.



Diese Platten sind nun derart ausgeschnitten, daß an drei Seiten der Ausschnitt senkrecht herunter geht, während er an der vierten Seite schräg nach innen geht; die schrägen Schnittflächen beider Platten bilden eine Ebene. In den Ausschnitt der untern Platte ragt nun die untere Schneide c hinein und berührt die untere

Fläche der oberen Platte, so daß diese auf ihr ruht. In entsprechender Weise berührt die obere Schneide die untere Platte, welche durch ein Laufgewicht gegen sie gedrückt wird, das an einer langen, fest mit den Platten verbundenen Schraube sitzt.

Bei einer Bewegung des Hebels durch Hebung der Schneide wird sonach der kürzere Hebelarm gebildet durch den Abstand beider Schneiden, welcher durch Verstellung der oberen Schneide mittels der Schraube o sehr klein gemacht werden kann.

Der Erhitzungsapparat, den die Figur im Durchschnitt zeigt, ruht auf einer Mikrometerschraube g, die eine feste Stellung erhält durch den Schieber p, welcher auf dem dreiseitigen Stahlprisma verstellbar ist. Ein Messingrohr b dient zur Aufnahme des zu untersuchenden Stäbchens a; unten ist dasselbe durch ein beiderseits conisch ausgehöhltes Elfenbeinstück fest verschlossen, während oben eine Messinghülse mit Elfenbeineinsatz locker hineinpasst, deren conische Vertiefung die obere Spitze des Stabes berührt, indeß die Erhöhung in eine entsprechende Vertiefung der Schneide c paßt. Unten ist mit dem Rohre eine kreisförmige Messingscheibe fest verbunden, während oben an sie eine ähnliche Scheibe geschraubt werden kann; zwischen beide Scheiben kann mittels dazwischengelegter Gummischeiben ein Glascylinder dampfdicht gepreßt werden. In diesen Cylinder wird nun durch einen an die Oeffnung d der Bodenplatte zu setzenden Schlauch behufs Erwärmung des Stäbchens a Dampf geleitet, der durch die Oeffnung e der obern Platte wieder entweichen kann, während das Condensationswasser durch f abfließt.

Die Mikrometerschraube g wird so eingestellt, daß anfangs, vor der Erhitzung, der Zeiger auf den Nullpunkt der Scala weist. Wenn dann beim Steigen der Temperatur der Zeiger weiterrückt, so bringt man ihn durch eine passende Senkung des Erhitzungsapparates mittels Drehung von g wieder auf Null zurück. Bleibt er dann nach einiger Zeit in Ruhe, so hat das Stäbchen die constante Temperatur angenommen. Die Größe der Drehung kann nun auf der am Rande der Mikrometerschraube befindlichen Kreistheilung abgelesen und daraus die Ausdehnung des Stäbchens berechnet werden.

Der Apparat ist so empfindlich, daß die geringste Biegung eines Theiles, z. B. eine Belastung des obern Endes des mas-

siven Trägers mit einigen Grammen sich schon durch die Bewegung des Zeigers kund giebt. Diese Empfindlichkeit hat allerdings auch zur Folge, daß ganz unbedeutende Umstände, wie eine veränderte Lage des Schlauches, durch den der Dampf zugeleitet wird, die Beobachtung wesentlich stören können. Dieser Schlauch wurde daher, mit einer Glasröhre versehen, in der Klemme eines Stativs befestigt. Ferner ergab sich die Nothwendigkeit, durch ein aus einem schlechten Wärmeleiter gefertigtes Diaphragma s den übrigen Apparat gegen die von Erhitzungsapparat ausgehende Wärme zu schützen; auch wurde der aus dem obern messingenen Ansatzrohr ausströmende Dampf durch einen längern Gummischlauch in Wasser geleitet, und das Gleiche geschah auch bei dem untern Ansatzrohre, aus welchem das condensirte Wasser und, wenn der Versuch mehrere Minuten dauert, auch Dampf ausströmt. Ehe diese Schutzmittel gegen die Erwärmung des Apparates angewandt wurden, zeigte sich bei verschiedenen Metallen die auffällige Erscheinung, „daß, wenn die Ausdehnung ein Maximum erreicht hatte, und der Metallstab noch etwas längere Zeit der Einwirkung des Dampfes ausgesetzt blieb, eine scheinbare Verkürzung des Stabes eintrat.“ Bei einem Cadmiumstabe, der über eine halbe Stunde lang erhitzt wurde, bewegte sich der Zeiger, nachdem er den Ruhepunkt erreicht, über 5° nach oben hin, also im Sinne der Verkürzung. Mit den angegebenen Vorsichtsmaßregeln zeigt sich diese scheinbare Verkürzung erst nach längerer Zeit und auch dann nur in sehr geringem Maße. „Uebrigens lieferten auch die ohne obige Vorsichtsmaßregeln mit dem Apparate für die Metalle unternommen Versuche, sobald nach Erreichung des Maximums der Dampf abgesperrt wurde, Resultate, welche mit den von Anderen gefundenen im Ganzen recht gut übereinstimmten.“

Von Metallen wurden Stahl, Eisen, Kupfer, Zinn, Aluminium, Blei, Cadmium untersucht. Dieselben wurden in Form von Stäbchen von 100 Millimeter Länge (Draht) in möglichst reinem Zustande aus der chemischen Fabrik von Theod. Schuchardt in Görlitz bezogen, angewandt. In nachstehender Tabelle sind die Mittelwerthe der Ausdehnung für einen Grad Celsius in Millimetern angegeben; zur Vergleichung sind daneben die entsprechenden von Fizeau gefundenen Zahlen (s. dieses Jahrbuch VI, S. 117 und 118) gesetzt.

	Glatzel.		Fizeau.	
Stahl	0,001256	6 Versuche	0,001322 0,001101 0,001095	verschied. Sorten
Eisen	0,001387	8 "	0,001210 0,001188	desgl.
Kupfer	0,001705	5 "	0,001690	
Zinn	0,002122	6 "	0,002234	
Aluminium . .	0,002354	7 "	0,002313	
Blei	0,002936	6 "	0,002924	
Cadmium . . .	0,003121	6 "	0,003069	

Bei diesen Versuchen zeigte sich „die auch schon von Anderen beobachtete Eigenthümlichkeit, daß nach erfolgter Erhitzung und Abkühlung die Stäbe ihre ursprüngliche Länge nicht wieder annahmen, sondern sich verkürzten." Es ergiebt sich demnach beim Abkühlen für jeden Grad eine bedeutendere Verkürzung, als beim Erhitzen die Ausdehnung beträgt. So wurde z. B. ein Stahlstab 84° über die Zimmer-Temperatur erhitzt, worauf man ihn um 83°8 abkühlen ließ, dann erhitzte man ihn wieder um 83°4, ließ ihn abkühlen ꝛc. Hierbei ergaben sich folgende Ausdehnungen für je einen Grad:

Abkühlung	83°8 . . .	0,001324
Erhitzung	83,4 . . .	0,001199
Abkühlung	83,4 . . .	0,001302
Erhitzung	83,4 . . .	0,001199
Abkühlung	83,4 . . .	0,001295
Erhitzung	83,4 . . .	0,001217
	Mittel	0,001256

Man sieht aus diesen Zahlen, daß der Unterschied zwischen den Coefficienten für die Erhitzung und für die Abkühlung bei Wiederholung des Versuches immer kleiner wird, indem „sowohl die Ausdehnung durch Erhitzung größer, als auch die darauf folgende Verkürzung durch Abkühlung kleiner wird." Wenn man die Versuche „fortsetzte, so müßte die Differenz sich der Null nähern, und sich so der gemeinsame Werth der Ausdehnung und Verkürzung ergeben." Indessen wäre die weitere Angabe ihrer Größe illusorisch gewesen, weil der Apparat nur $\frac{1}{1000}$ Millim. genau zu messen gestattet (der Umfang des Kopfes der Mikrometerschraube ist in 100 Theile getheilt, ihre Ganghöhe beträgt 1/2 Mm).

Bei den Versuchen wurde die durch die erste Erwärmung gewonnene Zahl nicht berücksichtigt, „da sie bei den meisten Metallen, besonders aber bei allen Hölzern gegen die übrigen, bei denen eine Gesetzmäßigkeit nicht zu verkennen ist, sehr klein war.“ Die Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinung sucht Glatzel in dem Umstande, „daß durch die Bearbeitung die Stäbe gestreckt sind. Hierdurch ist die gegenseitige Entfernung der Moleküle in Richtung der Länge des Stabes vergrößert. Wird nun durch Erwärmung die Beweglichkeit der Moleküle erhöht, so werden sie bei der darauf folgenden Abkühlung dem Bestreben, ihre ursprüngliche (vor der Bearbeitung eingenommene Lage) zu einander anzunehmen, leichter nachkommen können. Die erste Ausdehnung ist natürlich die kleinste, da ja die Stäbchen gestreckt, und die erste Verkürzung die größte, da bei Beginn derselben die Moleküle am weitesten von ihrer ursprünglichen Gleichgewichtslage entfernt waren.“ Ist diese Erklärung richtig, so muß ein zusammengepreßter Stab, den man erhitzt und dann abkühlen läßt, eine Verlängerung erfahren. Derartige Versuche behält sich Glatzel für spätere Zeit vor.

Es wurden weiter noch Versuche mit Stäbchen verschiedener Hölzer angestellt. Dabei ergaben sich bei einer Länge des längsfaserigen Stäbchens von 100 Millim. für 1° C. folgende Ausdehnungen:

Ahorn	0,000502
Weißbuche . . .	0,000604
Polysander . . .	0,000608
Fichte	0,000608
Buchsbaum . .	0,000623
Rüster	0,000635
Erle	0,000699
Rothbuche . . .	0,000716
Birnbaum . . .	0,000721
Eiche	0,000746
Pappel	0,000761
Mahagoni . . .	0,000784
Esche	0,000951
Ebenholz . . .	0,000970.

Bei den Versuchen mit Hölzern spielt die Feuchtigkeit eine große Rolle. Vor den Versuchen gut ausgetrocknet, nehmen sie während derselben Feuchtigkeit aus der Zimmerluft auf, wie sich durch Gewichtszunahme kund giebt. Glatzel sucht auf diese Weise auch die bereits früher erwähnte geringe Ausdehnung

während der ersten Erhitzung zu erklären, indem er darauf hinweist, „daß die sehr ausgetrockneten Stäbchen vorzüglich in der ersten Zeit, während sie in den Erhitzungsapparat gebracht sind und der Zeiger auf Null eingestellt wird, die Feuchtigkeit der Zimmerluft mit großer Intensität einsaugen, so daß also bei der ersten Erhitzung eine Austrocknung und dadurch eine Verminderung der Ausdehnung eintreten würde. Bei der darauf folgenden Abkühlung wird nun wieder Feuchtigkeit eingesogen, jedoch in geringerem Maße, da die Temperatur der Stäbe eine größere und nur im letzten Augenblicke der Zimmertemperatur gleich ist."

Noch einflußreicher als bei Stäbchen mit Längsfasern ist die Feuchtigkeitsänderung bei solchen mit Querfasern. Bei einem solchen Stäbchen aus Rothbuchenholz gab die erste Erhitzung eine Ausdehnung von 0,219 Mm. Als Mittel der folgenden vier Versuche ergab sich für 1° C. die Ausdehnung 0,006149; ebenso bei Ahorn = 0,005314.

Wärmeleitung.

Wärmeleitung der Gase. Wir müssen hier zunächst der Fortsetzung der Untersuchungen von A. Winkelmann in Straßburg gedenken, über welche bereits im vorigen Jahrg. dieses Jahrb. S. 202 berichtet worden ist. Die ferneren Untersuchungen hatten es mit der Ermittlung der Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Temperatur zu thun.[1]) Indessen blieb den erhaltenen Resultaten eine beträchtliche Unsicherheit anhaften, weil die Abhängigkeit der specifischen Wärme des Quecksilbers von der Temperatur bis dahin nicht bestimmt, sondern nur durch Combination der Beobachtungen verschiedener Forscher abgeleitet worden war. Da nun diese Größe für die Bestimmung des Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung der Gase von großer Wichtigkeit war, so nahm Winkelmann eine neue Bestimmung dieser Größe vor.[2]) Diese gab das unerwartete Resultat, „daß die specifische Wärme des Quecksilbers mit wachsender Temperatur abnimmt, oder daß, wenn man wegen der geringen Größe der Abnahme diese noch nicht für hinreichend sicher hält,

[1]) Poggend. Ann. Bd. 157, S. 497.
[2]) Dies. Bd. 159, S. 152.

die specifische Wärme des Quecksilbers mit wachsender Temperatur jedenfalls nicht zunimmt."

Die Bestimmung der specifischen Wärme des Quecksilbers geschah nach der Mischungsmethode und gab für die Temperatur von t⁰ C den Werth

$$c = 0,03336 - 0,0000069 \cdot t,$$

wonach also die specifische Wärme von 0⁰ bis 100⁰ um nahezu 2 Procent abnehmen würde.

Durch dieses Resultat wurden nun die früher gewonnenen Ergebnisse bezüglich der Wärmeleitung der Gase wesentlich modificirt.[1])

Drückt man den Zusammenhang zwischen der Wärmeleitungsfähigkeit k_0 bei 0⁰ und derjenigen bei t⁰, k_t, durch die Formel

$$k_t = k_0 (1 + \beta t)$$

aus, so findet Winkelmann unter Berücksichtigung der obigen Formel für die specifische Wärme des Quecksilbers

für Luft und Wasserstoff $\beta = 0,00277$.

Nach der Theorie der Gase muß die Wärmeleitung dieselbe Abhängigkeit von der Temperatur zeigen, wie der Reibungscoefficient. In der That stimmt auch der vorstehende Werth von β nahezu überein mit den Temperaturcoefficienten der Reibung, der nach O. E. Meyer = 0,00273, nach v. Obermayer aber = 0,00272 ist.

Für Kohlensäure ergiebt sich unter derselben Bedingung dieser Coefficient

$$\beta = 0,00497.$$

Spätere Untersuchungen geben noch folgende Werthe von β

Aethylen	0,005751
Stickoxydul	0,004149
Wasserdampf	0,004388
Alkoholdampf	0,006147
Schwefelkohlenstoffdampf	0,005717
Ammoniak	0,005128
Aetherdampf	0,007012.

Diese Bestimmungen sind bis auf etwa 7 Procent zuverlässig.

---

[1]) Poggend. Ann. Bd. 159, S. 177.



Die Untersuchung der Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Temperatur giebt auch ein Mittel, um für Gase und Dämpfe die Aenderung der specifischen Wärme derselben bei constantem Volumen mit der Temperatur zu bestimmen. Ist nämlich γ der Temperaturcoefficient der Wärmeleitung des betreffenden Gases oder Dampfes, während β dieser Coefficient für die permanenten Gase ist, und sind c_0 und c_{100} die Werthe der specifischen Wärme für constantes Volumen bei 0° und 100°, so besteht nach Clausius und Maxwell die Gleichung

$$1 + 100 . \gamma = \frac{c_{100}}{c_0} \quad 1 + 100 . \beta).$$

Für den Quotienten $\frac{c_{100}}{c_0}$ ergeben sich hiernach folgende Werthe

Aethylen	1,233
Stickoxydul	1,108
Wasserdampf	1,127
Alkoholdampf	1,264
Schwefelkohlenstoffdampf	1,231
Ammoniak	1,184
Aetherdampf	1,332
Kohlensäure	1,172.

Nach den Versuchen von E. Wiedemann (vergl. dieses Jahrb. XII, S. 210) ist aber der Werth dieses Quotienten für

Kohlensäure	1,111
Aethylen	1,257
Stickoxydul	1,115
Ammoniak	1,061.

Bei Aethylen und Stickoxydul stimmen diese Zahlen mit den obenstehenden genügend überein; für Kohlensäure und noch mehr für Ammoniak ist aber der Unterschied bedeutend. „Es sind indeß die Werthe der beiden Versuchsreihen nur dann unmittelbar mit einander vergleichbar, wenn das Verhältniß der specifischen Wärme bei constantem Druck zu jenem bei constantem Volumen von der Temperatur unabhängig ist. Die Versuche von E. Wiedemann beziehen sich auf die specifische Wärme bei constantem Druck, welcher etwas größer als der Druck einer Atmosphäre war. Für diesen Druck weichen die Gase aber vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze ab, so daß auch das Verhältniß der specifischen Wärmen nicht constant ist."

Für die Kohlensäure ist aber die Aenderung dieses Verhältnisses mit der Temperatur durch die Arbeiten von Schröder van der Kolk und Röntgen bekannt. Es ist nämlich der Quotient aus der specifischen Wärme bei constanten Druck c' und constantem Volumen c

bei 0° bei 100°

$$\frac{c'_0}{c_0} = 1,3320 \qquad \frac{c'_{100}}{c_{100}} = 1,2603,$$

woraus folgt

$$\frac{c_{100}}{c_0} = \frac{c'_{100}}{c'_0} \cdot 1,0489;$$

multiplicirt man aber den aus Wiedemann's Versuchen resultirenden Werth 1,111 mit 1,0489, so ergiebt sich 1,165, was genügend mit dem Winkelmann'schen Werthe 1,172 übeinstimmt. „Wenn sich das Resultat für weitere Gase bestätigt, so würde die interessante Folgerung sich ergeben, daß die Aenderung der specifischen Wärme bei constantem Volumen mit der Temperatur keine Function des Druckes ist.“ Während nämlich Wiedemann's Versuche bei Atmosphärendruck angestellt sind, beziehen sich die Winkelmann'schen auf einem Druck von 5 Millim. Nach Schröder van der Kolk ist nun die Aenderung des Verhältnisses der specifischen Wärme bei constantem Druck und bei constantem Volumen mit der Temperatur eine Function des Druckes, und zwar ist diese Aenderung um so kleiner, je kleiner der Druck ist. „Nimmt man an, daß bei dem Drucke von 5 Mm. diese Aenderung schon verschwindet, so daß das Verhältniß der specifischen Wärmen bei diesem Drucke unabhängig von der Temperatur ist, so folgt daraus, daß bei diesem Drucke die specifische Wärme bei constantem Drucke um gleiche Procente wächst, als die specifische Wärme bei constantem Volumen; es würde also für die Kohlensäure die specifische Wärme bei constantem Druck im Intervall von 0° bis 100° bei dem Druck von 5 Mm. um 17,2 Proc. wachsen. Da nun bei Atmosphärendruck die specifische Wärme bei constantem Druck in dem gleichen Temperaturintervall nur um 11,1 Proc. wächst, so folgt also, daß die Aenderung der specifischen Wärme bei constantem Druck mit der Temperatur eine Function des Druckes ist, und zwar eine solche, die mit wachsendem Drucke abnimmt.“ Indeß ist diese Beziehung noch nicht gewiß, da ja eben die Gleichheit der specifischen Wärmen

bei constantem Volumen unter verschiedenen Drucken noch nicht sicher constatirt ist. Indem sich Winkelmann weitere Versuche zur Entscheidung dieser Frage vorbehält, weist er noch auf „eine sehr werthvolle Erweiterung unserer Kenntnisse über die Aenderung der specifischen Wärme der Gase mit der Temperatur" hin, die sich aus jenem Resultate, wenn es sich bestätigt, ergeben würde. „Die Aenderung der specifischen Wärme bei constantem Volumen mit der Temperatur wird hiernach nur durch die Arbeitsleistung bedingt, die bei der Temperaturerhöhung im Molekül zu leisten ist, während die Aenderung der specifischen Wärme bei constantem Druck mit der Temperatur nicht nur durch diese Arbeitsleistung, sondern auch durch jene, welche zwischen den Molekülen zu leisten ist, hervorgerufen wird."

Für das Ammoniak liegen nicht genügende experimentelle Daten vor, um eine Uebereinstimmung der Resultate von Winkelmann und Wiedemann in ähnlicher Weise wie bei Kohlensäure nachzuweisen. Dahin gehende Untersuchungen werden von Winkelmann in Aussicht gestellt.

Magnus hat vor anderthalb Decennien[1]) eine Experimentaluntersuchung bekannt gemacht, aus der er den Schluß zog, daß Wasserstoffgas eine derjenigen der Metalle ähnliche Leitungsfähigkeit für die Wärme besitze. Diesen Satz, so wie seine experimentellen Grundlagen hat Dr. H. Buff in Gießen einer kritischen Prüfung[2]) unterworfen, die ihn zu folgenden Hauptresultaten führt.

„Die Wärmeleitungsfähigkeit des Wasserstoffes und anderer Gase ist viel zu gering, als das es möglich wäre, dieselbe auf dem von Magnus eingeschlagenen Wege mit Sicherheit nachzuweisen. Die Annahme einer derjenigen der Metalle ähnlichen Leitungsfähigkeit, wenn damit etwas anderes gesagt werden soll, als daß Wasserstoff die Eigenschaft besitzt, ähnlich wie die festen und flüssigen Körper, die Wärme von Molekül zu Molekül übertragen zu können, ist daher unberechtigt.

„Dagegen besitzt Wasserstoff eine derjenigen des Vacuums sehr nahe kommende Durchstrahlbarkeit.

„Die trockene Luft absorbirt 50 bis 60 Procent der Wärme=

---

[1]) Poggend. Ann. Bd. 112, S. 497.
[2]) Dies. Bd. 158, S. 177.

strahlen, welche aus einer bis zum Siedepunkte des Wassers erhitzten Quelle in sie eindringen.

„Das Absorptionsvermögen der feuchten Luft übertrifft dasjenige der trockenen um mehrere Procente, jedoch bei weitem nicht in dem Grade, als bisher von einigen Physikern angenommen worden ist.

„Das Steinsalz ist nicht vollkommen diatherman gegen auffallende sogenannte dunkle Wärmestrahlen. Seine Wärmefarbe gleicht vielmehr derjenigen der trockenen Luft."

Bunsen's Eiscalorimeter.

Im Jahre 1870 hat Bunsen ein Eiscalorimeter zur Bestimmung der specifischen Wärme sehr kleiner Körpermengen angegeben.[1]) Dasselbe besteht aus einer U-fömigen Glasröhre, deren einer Schenkel in eine weitere ausgeht, in deren Deckel ein oben offenes Proberöhrchen eingeschmolzen ist. Der obere Raum der weiten Röhre, rings um das Proberöhrchen, enthält Wasser, während sich im untern Theile, sowie im andern Schenkel Quecksilber befindet. In die offene Mündung des letzteren Schenkels preßt man einen Stöpsel mit einer langen Röhre, in welcher alsdann das Quecksilber aufsteigt. Man bringt nun das Wasser um das Proberöhrchen herum zum Gefrieren, indem man durch dasselbe mit Hilfe zweier Röhren oft sehr kalten Alkohol steigen läßt. Dabei steigt das Quecksilber in den engen Glasröhren. Bringt man alsdann Wasser und den zu untersuchenden, erwärmten Körper in das Proberöhrchen, so schmilzt ein Theil des Eises, dessen Menge sich aus dem Fallen des Quecksilbers ergiebt. Daraus läßt sich dann auf bekannte Weise die specifische Wärme des Körpers finden.

Dieses Calorimeter, mit dessen Hilfe Bunsen die specifische Wärme des Ruthenium, Indium und Calcium bestimmte, hat vor allen andern calorimetrischen Apparaten so viele Vorzüge, daß wohl nur seine große Zerbrechlichkeit seiner allgemeinen Einführung hindernd im Wege stand. Diesen Uebelstand hat E. Reichert in Freiburg i. B. zu beseitigen gesucht, um das Instrument „nicht nur für wissenschaftliche Untersuchungen, sondern auch für Vorlesungen" bequem brauchbar zu machen.[2])

---

[1]) Poggend. Ann. Bd. 141.

[2]) Carl's Repert. der Experim.-Physik. XII, S. 77.

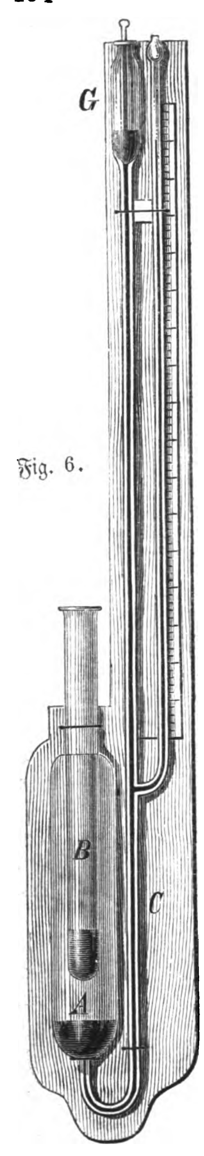


Fig. 6.

Das von Reichert modificirte Instrument (Fig. 6) ist auf einem hölzernen Stativ montirt und besteht aus einem cylindrischen Glasgefäß A, welches oben mit dem Glasbehälter B verschmolzen ist, unten aber in die umgebogene Barometerröhre C ausläuft, die der Verschmelzungsstelle gegenüber sich in zwei ungleichweite Thermometerröhren theilt. Die eine derselben, von sehr kleinem Querschnitt, endet oben in das Glasgefäß G, das mittels eines eingeschliffenen Glasstopfens von der Röhre abgesperrt werden kann; die andere, von der Weite einer Weingeistthermometerröhre, ist oben offen und befindet sich über einer in gleichwerthige Grade getheilten Scala. Das Glasgefäß A ist bis oben mit luftfreiem, ausgekochtem Wasser gefüllt, sein unterer Theil, sowie die Barometerröhre enthalten Quecksilber.

Soll die specifische Wärme eines Körpers bestimmt werden, so wird derselbe bis zu einer bestimmten Temperatur erhitzt und in das zum Theil mit Wasser gefüllte Proberöhrchen B gebracht, welches mit einem Eiscylinder umgeben ist. In Folge der Temperaturerhöhung fällt dann das Quecksilber in dem Scalenrohre, und wenn man vorher den Werth eines Scalengrades in Wärme-Einheiten ermittelt hat, so kann man sofort die Anzahl Wärme-Einheiten angeben, welche dem Körper innewohnten.

Zur Bildung des Eiscylinders um B empfiehlt Reichert, wenn man nicht das Bunsen'sche Verfahren anwenden will, das Calorimeter in eine Kältemischung zu bringen, bis das Wasser in A zu gefrieren beginnt, was man am Steigen des Quecksilbers in C erkennt; dann das Calorimeter

aus der Kältemischung herauszunehmen und B mit Kältemischung zu füllen. Der Eiscylinder bildet sich dann rasch und in Folge davon ist binnen 1/4 Stunde das Gefäß G bis zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt. Das Calorimeter wird dann in reinem Wasser sorgfältig abgewaschen und nach Entfernung der Kältemischung aus B bis zur Scala in reinem Schnee verpackt. Auf den Boden von B bringt man einen Baumwollpfropf und darüber einen mit Baumwolle umwickelten Rührer aus Draht.

Um den Wärmewerth eines Calorimetergrades zu finden, sperre man das Gefäß G mit Hilfe des Glaspfropfens von der daran befindlichen Thermometerröhre ab, bringe mittels einer Pipette 10 Cubikcentimeter (Gramm) Wasser von bekannter Temperatur in B und beobachte das Sinken des Quecksilbers im Scalenrohre. Vor einer Wiederholung der Bestimmung hat man das Wasser aus B zu entfernen und den Glasstopfen in G zu lüften, bis das Quecksilber in der Röhre wieder bis zum Gefäß aufgestiegen ist, worauf man wieder G von der Röhre absperrt. Das Wasser von der letzten Bestimmung läßt man in B, damit es die Wärme des zu untersuchenden Körpers auf den Eiscylinder überträgt.

Bei einer solchen Bestimmung wurden nach einander 10 Grm. Wasser von 10⁰5, 10⁰7 und 10⁰8 C mit der Pipette in B gebracht, wodurch das Quecksilber im Scalenrohr in 10 Minuten um 36,0; 36,5 und 37,0 Grade sank. Daraus ergab sich als Wärmewerth eines Calorimetergrades

$$\frac{10 \,.\, 10{,}5}{36} = 2{,}917; \quad \frac{10 \,.\, 10{,}7}{36{,}5} = 2{,}931; \quad \frac{10 \,.\, 10{,}8}{37} = 2{,}919,$$

also im Mittel 2,922 Wärmeeinheiten. Hierauf wurde dreimal hinter einander ein auf 99⁰3 erwärmtes, 4,389 Grm. schweres Stück Zink in B gebracht, worauf das Quecksilber um 14,0; 13,9 und 14,2 Grad fiel. Daraus ergab sich die specifische Wärme des Zinkes zu 0,0938; 0,0932 und 0,0952; also im Mittel zu 0,0941,

Auch dem Apparate, der zur Erwärmung der zu untersuchenden Körper dient, hat Reichert eine von der Bunsen'schen etwas abweichende Form gegeben. Der Körper wird hier, wie Fig. 7 andeutet, mittels eines Coconfadens und eines Korkes

in einer von einem Dampfrohr umgebenen Glasröhre befestigt, deren unteres Ende leicht in das Proberöhrchen B paßt. Sobald der Körper hinreichend erwärmt ist, wird dieses untere Ende in B gebracht und der Kork gelüftet, worauf der Körper hinabfällt.

Fig. 7.

Ist der Apparat einmal auf die oben beschriebene Art vorgerichtet, so kann man ganze Versuchsreihen anstellen; nur muß nach jedem Versuche der Körper mittels des Rührers aus B herausgeholt und der Stopfen in G so lange gelüftet werden, bis das Quecksilber in der darunter befindlichen Röhre sich wieder mit dem in G vereinigt hat.

Der Apparat wird von E. Leybold's Nachfolger in Cöln geliefert.

Elektricität und Magnetismus.

Elektricitäts-Erregung.

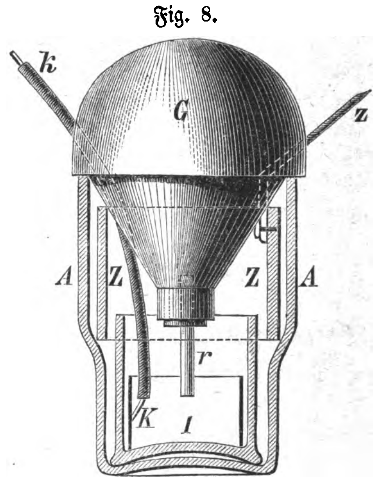
Meidinger's Ballonelemente werden von Siemens und Halske in Berlin in beistehender Form (Fig. 8) geliefert, welche wenig innern Widerstand bietet. [1]) Auf dem Rande des weiteren Glasgefäßes A ruht der Glasballon G, der unten mit einem durchbohrten und in der Durchbohrung eine Glasröhre r tragenden Kork geschlossen ist. Im Gefäße A steht ein kleineres I, in welchem ein Kupfer-, Messing- oder Bleicylinder K steht, von dem ein mit Guttapercha umkleideter Kupferdraht k nach Außen führt. Das Glas A hat ferner eine Verengung, auf welcher der geschlitzte amalgamirte Zinkcylinder Z ruht, von dem der Kupferdraht z nach außen führt. Die Drähte k und z treten durch Einkerbungen des Ballons G nach außen.

Das Gefäß A wird bis 7 oder 8 Ctm. vom Rande mit weichem Wasser gefüllt, dem man dann 80 bis 90 Gramm Bittersalz beisetzt. Nachdem letzteres sich aufgelöst hat, wird

[1]) Dinglers Journal Bd. 217, S. 382; Polytechn. Centralbl. 1875, S. 1331.

das Glas I eingesetzt, in dieses der Cylinder K gestellt, der nicht nur fest auf dem Boden aufstehen, sondern auch an den beiden Seiten des Glases ringsum anliegen muß. Nachdem auch noch Z eingesetzt worden, füllt man Wasser nach, bis die Flüssigkeit nur noch 3 bis 4 Centim. vom obern Rande entfernt ist.

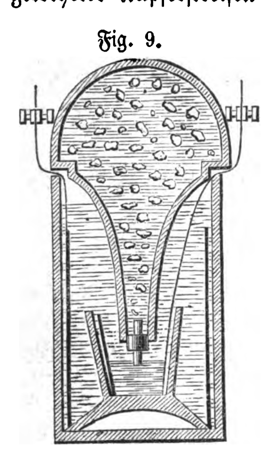
Fig. 8.



Der Ballon G wird ganz mit Kupfervitriol in so groben Stücken gefüllt, als sich durch den engen Hals hinein bringen lassen. Dann gießt man weiches Wasser hinein und sucht durch Schütteln und Neigen alle Luftblasen zu entfernen. Hierauf füllt man den Ballon bis zum Ueberlaufen mit Wasser, setzt den Kork mit der Gasröhre fest auf, so daß die überschüssige Flüssigkeit durch die Röhre r abläuft, schließt die letztere mit dem Finger, kehrt den Ballon um und hängt ihn in das Element. Von Wichtigkeit ist der feste Verschluß des Ballons G durch den Kork; eine Undichtheit bewirkt sehr raschen Verbrauch des Kupfervitrioles und Beschmutzung des Elementes. Man wählt dazu beste weiche Korke, die man zweckmäßig in Paraffin auskocht. Die Glasröhre r reicht bis 1—2 Centimeter vom Boden des Gefäßes I; man kann diese Entfernung verkleinern oder vergrößern, je nachdem man einen schwächeren oder stärkern Strom wünscht. Nothwendig ist ein ruhiger, fester Standort der Elemente und gleichbleibende, mäßige Temperatur. Von Zeit zu Zeit muß etwas von der Bittersalzlösung, die sich mehr und mehr concentrirt, mittels Spritze oder Gummiballon herausgehoben und Wasser nachgegossen werden. Um dem Ueberwuchern von Krystallen über den Rand des Gefäßes A vorzubeugen, kann man die innere Glaswand 1—2 Centim. hoch mit arabischem Gummi bestreichen.

Eine etwas andere Anordnung zeigen die Elemente, welche nach Prof. Meidinger's Angabe schon seit Jahren von J. W. Bussemer in Heidelberg gefertigt werden. [1]) In einem Glashafen von überall gleicher Weite (Fig. 9) steht ein konischer Glasbecher mit breitem Tellerfuß, der die richtige Stellung in der Mitte sichert. Als negativer Pol dient ein Bleiring, der sich an die innere Wandung des Bechers anlegt und von dem ein Bleistreifen nach Außen geht; den positiven Pol bildet ein in dem Hafen stehender Zinkcylinder, von dem aus ein angelötheter Kupferstreifen nach Außen führt. Auf dem Hafen liegt ein Glasballon, dessen nach unten gekehrte Oeffnung durch einen Kork verschlossen ist, in welchem ein Glasröhrchen steckt. Dieses ragt in die concentrirte Kupferlösung, welche den unteren Theil des Glasbechers ausfüllt und aus welcher der Bleipol noch zur Hälfte herausragt. Der Glasballon ist mit Kupfervitriol angefüllt, um das durch den Strom abgeschiedene Kupfer immer wieder zu ersetzen; übrigens ist das Element mit verdünnter Bittersalzlösung gefüllt. Die Verbindung der Elemente mit einander und mit den Leitungsdrähten wird durch einfache Schrauben nebst Muttern bewirkt, die in gabelförmige Einschnitte der Blechstreifen eingehängt sind.

Fig. 9.



Die eingeschnürte Form des Glashafens hat Meidinger schon Anfang der sechsziger Jahre aufgegeben, um einen längeren und schwereren, etwa 1 Kilogr. wiegenden Zinkcylinder einsetzen zu können, welcher Jahre lange Dauer hat. Derselbe besteht übrigens aus 3 Mm. dickem Walzzink, nicht aus Gußzink, das sich unregelmäßiger auflöst. Zugleich wirkt die cylindrische Form des Glasgefäßes noch in so fern günstig auf die Dauer des Stromes, als sie mehr Volumen giebt, daher die Auflösung

[1]) Mittheilung des Prof. Meidinger in Dingler's Journ. Bd. 219, S. 63.

einer größeren Menge Zink gestattet, ohne daß der Strom geschwächt wird.

Die Verwendung des Bleies als negativer Pol und zum Verbindungsstück ist deshalb von Vortheil, weil dieses Metall in der Flüssigkeit nicht aufgelöst wird; der Verbindungsstreifen, der an den Pol zu löthen ist, kann daher ohne Isolirung nach Außen geführt werden. Der galvanische Niederschlag haftet am Blei nur locker, so daß er leicht abgelöst werden kann, worauf das Blei wieder verwendbar ist.

Von der Weite des Glasröhrchens an dem Ballon, welcher den Kupfervitriol enthält, hängt die Geschwindigkeit des Zuströmens der Kupfervitriollösung ab; dieselbe ist für jede Verwendung besonders zu normiren, für Läutewerke und zu therapeutischen Zwecken sollte sie nicht über 1 Mm. im Lichten betragen.

Das Element hat 18 Ctm. Höhe und 11 Ctm. Weite, der Ballon faßt 1/2 Kilogr. Kupfervitriol; für besondere Fälle wird noch eine größere Form von 21 Ctm. Höhe und 14 Ctm. Weite geliefert, bei welcher der Ballon 1 Kilogr. Kupfervitriol faßt.

Hydroelektrische Standbatterie von Robert Muencke in Berlin.[1]) Auf einem 55 Centim. langen und 30 Centim. breiten Brete ist ein quadratischer Holzkasten von 28 Centim. Seitenlänge befestigt, der durch zwei sich kreuzende Scheidewände in vier gleiche Abtheilungen geschieden ist, von denen jede einen Glascylinder von 260 Millim. Höhe und 100 Millim. Weite aufnimmt. An den gegenüberliegenden Seiten des Kastens sind zwei senkrechte, 54 Centim. hohe Träger festgeschraubt, in deren 255 Millim. langen und 28 Millim. weiten Ausschnitten sich eine horizontale Holzschiene auf- und abbewegen läßt, die einen quadratischen Holzrahmen trägt, an welchem oberhalb der vier Cylinder die Plattenpaare befestigt sind. Die Plattenpaare bestehen nach Bunsen's Vorschrift aus 180 Millim. langen und 40 Millim. breiten Stücken festester Gaskohle und gewalzten Zinkes von 13 resp. 5 Millim. Stärke. Sie sind durch Messingschrauben an dem Rahmen befestigt und durch Kupferblechstreifen mit einander verbunden. Die Zinkplatten stehen 5 Millim. von den Kohlenplatten ab, sind nur auf der den letzteren zugekehrten

[1]) Dingler's Journ. Bd. 222, S. 69.

Seite frei von Paraffinüberzug und amalgamirt. Als Erregungsflüssigkeit dient nach Bunsen's Vorschrift doppeltchromsaures Kali, Schwefelsäure von 1,836 spec. Gew. und Wasser; jeder Cylinder enthält etwa 1,6 Liter und ist bis zu 230 Millim. gefüllt, die Platten werden 12 Centim. tief eingetaucht.

In der Ruhelage, wo die Platten oberhalb der Cylinder hängen, werden letztere mit flachen Glasgefäßen bedeckt, welche zugleich die von den Platten abtropfende Flüssigkeit aufnehmen. Die Polschrauben sind an dem die Unterlage bildenden Brete angebracht.

Chlorsilberbatterie von Warren de la Rue und H. W. Müller.[1]) Bereits im V. Jahrgange dieses Jahrbuchs, S. 164, ist der von Warren de la Rue und Müller i. J. 1868 angegebenen Chlorsilberbatterie gedacht worden, die seitdem von den Erfindern und Gaiffe mehrfach modificirt worden ist und vielfach Anwendung in der Therapie gefunden hat. Die früher beschriebene Batterie mußte namentlich abgeändert werden, um die Anwendung einer größeren Zahl von Elementen zu gestatten. Für eine mehrere Monate dauernde Reihe von Versuchen wurde es nöthig, die Röhren zu verschließen, um die Verdampfung des Wassers zu verhindern; bei offenen Röhren ist außerdem die Isolirung ungenügend, namentlich wenn die Zahl der Elemente über einige Hundert steigt.

Die Batterie, welche de la Rue und Müller zu den weiterhin zu erwähnenden Versuchen verwendeten, besteht aus 1080 Elementen, jedes gebildet aus einer 15,23 Ctm. langen Glasröhre, und aus 2160 Elementen, gebildet von nur 12,75 Ctm. langen Glasröhren, zusammen also aus 3240 Elementen. Diese Röhren sind sämmtlich 1,9 Ctm. weit und mit einem gegen den Rand hin durchbohrten Stöpsel aus vulkanisirtem Kautschuck geschlossen, durch den ein 0,48 Ctm. dicker amalgamirter Zinkstab von 10,43, beziehentlich 7,93 Ctm. Länge hindurchgeht. Am Boden jeder Röhre befinden sich 14,59 Grm. gepulvertes Chlorsilber, welches man durch einen langhalsigen Silbertrichter einfüllt und mit einem Holzstabe zusammenstampft, nachdem man zuvor einen abgeplatteten, 0,16 Ctm. dicken Silberdraht von

---

[1]) Comptes rendus t. LXXXI, p. 686. 746; Poggend. Ann. Bd. 157, S. 290.



20,32, beziehentlich 17,5 Ctm. Länge bis zum Boden hinabgeführt hat. Oberhalb des Chlorsilbers sind diese Drähte mit mehreren Schichten eines dünnen Guttaperchablattes überkleidet, um zu isoliren und vor den Wirkungen des Schwefels im Kautschuk zu schützen. Der Silberdraht jeder Röhre ist mit dem Zinkstabe der folgenden verbunden. Bei den ersten 1080 Elementen wird diese Verbindung hergestellt durch eine kurze Röhre von vulkanisirtem Kautschuk, welche auf dem Zinkstabe sitzt und durch welche der Silberdraht geht. Den Vorzug verdient indessen die Einrichtung, welche bei den 2160 kleineren Elementen angebracht ist; hier wird nämlich jeder Silberdraht durch einen konischen Messingpflock in einem Loche des Zinkstabes festgeklemmt.

Je 20 dieser Röhren stehen in einer Eprouvetten-Hürde mit 4 kurzen Ebonitfüßen, und es bilden so die 1080 Elemente 6 Reihen in einem Kasten von 78,74 Cm. Länge und derselben Breite und Höhe. Derselbe ist oben mit Ebonit bedeckt und seine Füße ruhen auf 2 Ctm. dicken Ebonitplatten.

Der Widerstand dieser ersten Elemente ist beinahe um 50 Proc. größer als der der anderen 2160 Elemente; der mittlere Widerstand der 3240 Elemente, zu einer Reihe, beträgt, nach dem Verfahren von Mance bestimmt, 38,5 Ohm für jedes Element. Die ersten 1080 Elemente wurden geladen mit einer Lösung von 25 Grm. Kochsalz in einem Liter Wasser, die andern 2160 mit einer solchen von 23 Grm. Salmiak in der gleichen Menge Wasser. Letzteres Salz ist vorzuziehen, nicht blos wegen des geringeren Widerstandes, den es darbietet, sondern auch weil es nicht wie das Kochsalz einen Niederschlag von Zinksalz veranlaßt.

Die Batterie entwickelt 214 Cubik-Ctm. Knallgas in der Minute, wenn der Strom durch eine Mischung von 1 Vol. Schwefelsäure und 8 Vol. Wasser in einem Voltameter von 11 Ohm Widerstand geht. Die Schlagweite zwischen kupfernen Elektroden, einer Spitze und einer ebenen Fläche, beträgt in der Luft

bei 1080 Elementen . . . 0,098 Mm.
„ 2160 „ . . . . 0,629 „
„ 3240 „ . . . . 1,623 „

Die beiden letzten Zahlen stehen fast im quadratischen Verhältnisse der Elementenzahlen. Die Batterie ist außerordentlich lange constant; nach Jahresfrist noch gaben die ersten 1080 Elemente nahezu dieselbe Menge Knallgas, wie anfänglich.

Später construirten W. de la Rue und Müller noch eine Batterie von 2160 Elementen, bei welcher das Chlorsilber, ebenso wie bei der ursprünglichen Form von 1868, in Form von Cylindern, die um Silberdrähte gegossen sind, in Anwendung kommt. Die Röhren für die Elemente sind 2,54 Ctm. weit und 14 Ctm. lang; sie sind durch Paraffinpfropfen verschlossen, welche die Silberdrähte nicht angreifen, auch besser isoliren als vulkanisirtes Kautschuk. Die Chlorsilberstäbe sind zur Verhütung der Berührung mit dem Zink eingeschlossen in unten und oben offene Röhren von vegetabilischem Pergament. In der Folge wurde die Elementenzahl noch weiter vermehrt.

Der Strom der großen Batterie von 3240 Elementen geht durch die meisten der zu Spectralanalysen dienenden Haarröhrchen und giebt dabei ein äußerst glänzendes Licht. In Röhren von 2,54 Ctm. Durchmesser durchläuft derselbe mit Leichtigkeit 81 Ctm. Polabstand. Da die Batterie viel mehr Elektricität liefert, als nöthig ist, so sind besondere Vorsichtsmaßregeln nöthig, um das Schmelzen der Pole zu verhüten. Bei den Versuchen mit Geißler'schen Röhren wurden regulirbare Widerstände in den Strom eingeschalten, bestehend aus umgekehrten graduirten Heberröhren von 12,5 bis 2,5 Mm. Durchmesser, die destillirtes Wasser oder auch ein Gemisch von solchem mit Glycerin enthielten. Ein Platindraht ging in jeden Fuß der Röhre und diese Drähte konnten zur Regulirung der Widerstände, die in einigen Fällen auf einige Millionen Ohm'scher Einheiten stiegen, einander genähert werden. Zuweilen wurde auch ein Widerstandsapparat angewandt, der aus einer Stange Selen bestand, die in einer Glasröhre enthalten war, von welcher ein Theil weggenommen werden konnte, um bald an der einen, bald an der andern Stelle der Stange den Contact mit einem Leiter herstellen und so ein längeres oder kürzeres Stück derselben einschalten zu können. Endlich wurde auch ein Apparat mit einem gezahnten Rade angewandt, welches den Strom bis zu 1800mal in der Secunde zu unterbrechen gestattet, so daß eine augenblickliche Vergleichung des continuirlichen und intermittirenden Stromes in derselben Röhre möglich war.

In mehreren Fällen gelang es, durch allmälige Einschaltung passender Widerstände die Schichtung des Lichtes in den Röhren so permanent zu machen, daß es möglich war, photographische

Bilder davon zu gewinnen, von denen mehrere der Pariser Akademie vorgelegt wurden. Wenn man den Strom durch die Röhren leitet, so werden die Pulsationen oft so rasch, daß man die Schichtung nicht mehr direct wahrnehmen kann, obwohl man sie im rotirenden Spiegel erkennt. Im Allgemeinen kann man durch Einschaltung eines hinreichenden Widerstandes zu unbeweglichen Schichtungen gelangen; bei Vermehrung des Widerstandes werden dieselben aber verworren und gerathen wieder in Bewegung, doch gelingt es bei fortgesetzter Steigerung des Widerstandes, sie wieder unbeweglich zu machen.

Mit 2400 Elementen, bei denen das Chlorsilber in Form von Stäbchen in Anwendung kommt, haben Warren de la Rue und Müller später das Gesetz, daß die Schlagweite in Luft proportional dem Quadrate der Elementenzahl ist, genauer bestätigt gefunden.[1]) Zu dem Zwecke hatte ihr Assistent Fram einen Entlader construirt, bei dem noch eine Entfernung der Elektroden von 1/1000 Zoll engl. gemessen und der zehnte Theil dieser Größe geschätzt werden kann. Dabei ergaben sich nun folgende Schlagweiten.

		beobachtet		berechnet
bei	600 Elementen	0,0033	Zoll	—
„	1200 „	0,0130	„	0,0132
„	1800 „	0,0345	„	0,0297
„	2400 „	0,0535	„	0,0528.

Bleekrode hat später verschiedene Substanzen, die theils bei gewöhnlicher Temperatur flüssig waren, theils erst bei hohem Druck nach dem Verfahren von Faraday condensirt wurden, der Einwirkung des Stromes von 8040 Elementen der Chlorsilbersäule von Warren de la Rue ausgesetzt[2]), nachdem er vorher mit dem Strome von 10 bis 80 Bunsen'schen Elementen, sowie mit dem eines Inductoriums von 75 Mm. Funkenlänge experimentirt hatte. Es waren dabei in das Ende der Glasröhre, in welcher die Gase condensirt wurden, 2 Platindrähte als Elektroden eingeschmolzen, deren innere Enden um 2 bis 4 Mm. von einander abstanden; in einem gleichen Apparate wurden auch die andern Flüssigkeiten untersucht. Es trat bei den Versuchen meist eine

---

[1]) Mittheilungen an die Royal Society, 6. Jan. 1876. Nature XIII, p. 277.

[2]) Proc. Royal Soc. Vol. XXV, p. 322. Auszug in den Beiblättern z. d. Ann. d. Phys. u. Chemie. Bd. I, S. 121.

nicht electrolytische Zersetzung durch die Hitze des Funkens ein und die mit condensirten Gasen gefüllten Röhren explodirten gewöhnlich. Schwefelkohlenstoff, Benzol, vierfach Chlorzinn, Zinkäthyl, flüssiges Cyan, flüssige Kohlensäure, Chlor-, Brom-, und Jodwasserstoff zeigten sich als vollständige Nichtleiter. Anders verhielten sich Cyanwasserstoff und flüssiges Ammoniak, welches sogleich elektrolysirt wurde und bei Anwendung von 80 Bunsenschen Elementen sich unter reichlicher Gasentwicklung tief dunkelblau färbte. Bemerkenswerth ist die überaus schlechte Leitungsfähigkeit der Chlorwasserstoffsäure, die nach Gore auch in Berührung mit Zinkstreifen kaum eine chemische Wirkung zeigt. Mit der Chlorsilbersäule ergaben sich wesentlich dieselben Resultate. Mit Ausnahme des Ammoniakes wurden die erwähnten Substanzen erst beim Ueberschlagen eines Funkens zwischen den Elektroden zersetzt. Die Verbindung der Elektroden mit einem Galvanometer ließ keine Polarisation derselben erkennen; nur beim Zinkäthyl zeigte sich ein schwacher Polarisationsstrom. Es ist dieses negative Resultat vielleicht eine Folge des großen Widerstandes der Flüssigkeiten.

Bei diesen Versuchen wurde häufig eine vibrirende Bewegung der Flüssigkeiten bemerkt. War die eine oder andere Elektrode elastisch, so vibrirte sie ebenfalls. An der positiven stieg die Flüssigkeit in die Höhe, an der negativen sank ihre Oberfläche (in Benzol). Dabei war ein rasselndes Geräusch zu hören, jedenfalls von den auf mechanischem Wege vor sich gehenden abwechselnden Ladungen und Entladungen der Elektroden herrührend. Aehnliche Bewegungen hat auch W. de la Rue an einem 0,05 Mm. dicken Platindrahte beobachtet, der als negative Elektrode einer Chlorsilbersäule von 8040 Elementen einer als positive Elektrode dienenden kleinen Kupferplatte etwas außerhalb Schlagweite gegenüberstand. Das leuchende Ende des Drahtes verzeichnete dabei Kreise und Ellipsen.

Reines Wasser wurde vom Strome sofort zersetzt, ohne daß vibratorische Bewegungen wahrzunehmen waren.

Neue Mangansuperoxydkette von G. Leclanché. [1]) Bei der neuen Form seiner galvanischen Elemente (vergl. dieses Jahrb. Bd. V, S. 162) bringt Leclanché statt des Gemisches

---

[1]) Comptes rendus LXXXIII, p. 54.

aus grob gepulvertem Braunstein und Koks Cylinder in Anwendung, welche durch einen Druck von 300 Atmosphären in stählernen Formen bei einer Temperatur von 100° C aus einem Gemenge von 40 Theilen gepulverten Braunstein, 55 Theilen Gaskohle und 5 Theilen Schellack geformt werden. Außerdem werden noch 3 bis 4 Proc. zweifach schwefelsaures Kali zugesetzt, um den Widerstand der Cylinder zu vermindern und die sich bildenden Oxychlorüre zu lösen. Die elektromotorische Kraft dieser Elemente beträgt das 1½ fache von derjenigen der Daniell'schen Kette.

Elektromagnetische Rotationsmaschine von Comacho.[1]) Von der Thatsache ausgehend, daß ein schwacher elektrischer Strom nur die oberflächlichen Schichten zu magnetisiren vermag, hält es Comacho für zweckmäßig, auch die inneren Theilchen des Elektromagneten von dem Strome umkreisen zu lassen. Zu dem Ende setzt er den Elektromagneten aus concentrischen Röhren zusammen und umwickelt dieselben in den Zwischenräumen mit isolirtem Kupferdraht, überall in gleichem Sinne. Die inneren Drahtschichten sind alle gleichdick, die äußere aber ist stärker. Die Enden des Drahtes gehen durch das Bodenstück hindurch und sind zu einem einzigen Leiter verbunden. Die Polenden dürfen nicht mit einer Eisenscheibe bedeckt werden, sonst verlieren die Magnete ihre Kraft.

Mit solchen Elektromagneten hat José S. Comacho in Paris eine elektromagnetische Rotationsmaschine construirt, welche vier Magnete hat, die auf dem Umfange eines Rades stehen; ihnen gegenüber sind die rotirenden Anker angebracht.

Die Idee der röhrenförmigen Magnete ist übrigens nicht neu. Namentlich hat Perrin die Priorität für sich in Anspruch genommen[2]) und auch Du Moncel hat über ältere von ihm mit solchen Magneten angestellte Versuche berichtet.

Dynamo-elektrische Maschinen nach Gramme'schem Systeme zu galvanoplastischen Zwecken, zum Vergolden, Versilbern, Vernickeln u. s. w. fertigt schon seit mehreren Jahren die Werkstätte von Siegmund Schuckert[3]) in Nürnberg. Dort

---

[1]) Dingler's Journal Bd. 117, S. 155; Bd. 223, S. 605.
[2]) Comptes rendus LXXX, p. 1226.
[3]) Dingler's Journ. Bd. 223, S. 587 m. Abbildungen.

werden auch verbesserte Maschinen für Erzeugung von elektrischem Licht gebaut, zunächst für etwa 1000 Normalkerzen. Die Verbesserungen, welche Schuckert angebracht hat, bestehen darin, daß 1. der rotirende, mit Kupferdraht umwundene Eisenring eine flache Scheibe ist; es kommen in Folge davon die Drähte der beiden langen Seiten des Querschnittes unter die Einwirkung lappenförmiger Magnetpole, die inducirten Ströme auf beiden Seiten addiren sich, und es wird nahezu die ganze Drahtlänge ausgenutzt. 2. Der Eisenring besteht aus mehreren ringförmigen, durch Zwischenlagen von Hartgummi, Pappe u. s. w. isolirten Blechscheiben und wird durch Messingnieten zusammengehalten. In diesen Blechschichten vollzieht sich der Polwechsel schneller und das Maximum der Magnetisirung wird vollkommener erreicht, als bei einem massiven Eisenkern. 3. Die Construction gestattet die Befestigung des Ringes (auf einer durch einen Keil auf der Drehachse befestigten Messingscheibe) ohne störende Inductionswirkung, weil nur ein ganz kleiner Theil des Drahtes davon berührt wird.

Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Elektricität in Drähten. [1])

Bereits im Jahre 1875 hat Dr. Werner Siemens den Vorschlag gemacht (Poggend. Ann. Bd. 66), bei der Messung der Geschwindigkeit von Geschossen die Zeitmarken direct durch elektrische Funken auf die polirte Oberfläche eines schnell rotirenden Stahlcylinders einbrennen zu lassen, um so die Zeit zu bestimmen, welche das Geschoß zur Zurücklegung einer bestimmten Wegstrecke braucht. Auf diese Weise wollte er die mechanischen und magnetischen Zwischenglieder vermeiden, durch welche bei den früheren Versuchen von Wheatstone, Breguet, Hipp u. A. die richtige und zuverlässige Lösung des Problems vereitelt worden war. Die allgemeine Abneigung gegen das Experimentiren mit Reibungselektricität ließ aber diesen Vorschlag keinen allgemeineren Beifall finden und es kamen daher auch bei den neueren Apparaten zur Messung von Geschoßgeschwindigkeiten von Nobel und Boulenger wieder magnetische Zwischenglieder in Anwendung.

Das neuerdings immer dringender sich geltend machende Bedürfniß exacter Messungen der Geschoßgeschwindigkeiten im Rohre selbst hat aber Siemens veranlaßt, seinen über 30 Jahre

[1]) Poggend. Ann. Bd. 157, S. 309. Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleißes in Preußen 1876. V. Beilage, S. XLII.

alten Vorschlag wieder aufzunehmen und in einem Apparate zu verwirklichen, mit dem von verschiedenen Artilleriecomissionen, sowie auch von Krupp Messungen ausgeführt worden sind. Derselbe besteht in der Hauptsache aus einem leichten Stahlcylinder mit polirtem Mantel, der durch ein Laufwerk in schnelle Umdrehung versetzt wird. Ein während des Laufes einzustellender, sehr exact wirkender Regulator gestattet, das Laufwerk so zu reguliren, daß der Cylinder sich genau 100mal in der Secunde dreht. Bei jeder hundertsten Umdrehung erfolgt ein Schlag an ein Glöckchen, so daß sich mit Hilfe eines Secundenpendels, dessen Schläge mit den Glockenschlägen zusammentreffen müssen, die gewünschte Geschwindigkeit sehr genau herstellen läßt. Der Mantelfläche gegenüber befindet sich in großer Nähe eine leitende Spitze, welche mit den äußeren Belegungen einer isolirten Batterie von Leidener Flaschen leitend verbunden ist. Die innere Belegung jeder Flasche ist mit einem durch Kautschuk oder Guttapercha isolirten Draht verbunden, der durch eine Durchbohrung in die Seele des Geschützrohres oder Gewehrlaufes hineinreicht. Mit Hilfe eines Umschalters lassen sich sämmtliche Flaschen gleichzeitig durch einen Volta-Inductor (Ruhmkorff'schen Appparat) laden. Wird nun das Geschütz oder Gewehr abgefeuert, so verletzt daß Geschoß nach einander die isolirende Hülle der einzelnen Drähte, die in das Rohr hineinragen und bringt so die inneren Belegungen der betreffenden Flaschen durch das Geschoß selbst in leitende Verbindung mit dem Geschützrohre und dadurch mit der Erde. Da andererseits der rotirende Cylinder auch mit der Erde verbunden ist, so entladen sich in diesen Momenten die einzelnen Flaschen durch die Spitze, und die Entladungsfunken verzeichnen auf dem rotirenden Cylinder deutliche und scharf begrenzte Punkte. Um dieselben leichter erkennbar zu machen, wird der Cylinder vorher berußt; jeder der glänzenden Punkte ist alsdann mit einem hellen Hofe umgeben.

Der Winkelabstand dieser Punkte von einander wird mittels eines Mikrometerschraube mit getheiltem Kopfe und eines kleinen Mikroskopes mit Fadenkreuz gemessen. Dabei wird die Mikrometerschraube in ein auf der Achse des Cylinders sitzendes Zahnrad mit 100 Zähnen eingelegt, und da auch der Mikrometerkopf 100 Zähne hat, so entspricht bei 100 Umdrehungen in der Secunde jeder Theilstrich des Kopfes 0,000001 Secunde. Bei

jedem Schusse giebt der Apparat auf diese Weise eine der Anzahl der Flaschen entsprechende Anzahl von Geschwindigkeitsmessungen des Geschosses.

Siemens hat gleich bei der ersten Mittheilung über seine Methode (1845) darauf hingewiesen, daß sich dieselbe ihrer Schärfe wegen sehr zur Messung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Elektricität in suspendirten Drähten empfehle. Damals kannte man nur die bekannte Messung von Wheatstone (1835) mittels eines schnell rotirenden Spiegels, der zufolge die Geschwindigkeit der Elektricität in Kupferdraht 62000 geogr. Meilen ist. Später haben Fizeau und Gounelle mit Hilfe ihrer Differentialmeßmethode die Geschwindigkeit des galvanischen Stromes in Telegraphenleitungen für Kupfer 177792 Kilom. = 24200 geogr. Meil. und für Eisen 101710 Kilom. = 13500 Meil. gefunden. Noch kleinere Werthe haben die auf amerikanischen Linien von Walker, Mitchell und Gould mit elektromagnetischen Registrirapparaten angestellten Beobachtungen ergeben; letzterer fand nur 12851 engl. Meilen. Doch ist diesen Messungen kein großes Gewicht beizulegen, da die Trägheit der elektromagnetischen Instrumente zu groß und ungleich für die Messung so kleiner Zeittheile ist, wie hier in Betracht kommen. Die Beobachtungen von Fizeau und Gounelle sind allerdings von größerem Gewicht; indessen sind dieselben deshalb nicht ausschlaggebend, weil bei ihnen die Verzögerung der vollständigen Entwickelung des Stromes in langen oberirdischen Drahtleitungen durch die Flaschenwirkung derselben nicht in Betracht gezogen war. Endlich ist Kirchoff durch theoretische Betrachtungen zu dem Resultate gekommen, daß die Elektricität in einem widerstandslosen Drahte eine Geschwindigkeit von 41000 geogr. Meilen, gleich der des Lichtes, besitze, also in einem Widerstand leistenden eine noch geringere.

Im Winter 1875 und 1876 hat nun Siemens mit dem vorstehend beschriebenen Apparate auf der Telegraphenleitung zwischen Rummelsburg und Erkner neue Beobachtungen über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des elektrischen Stromes angestellt. Das Verfahren dabei bestand darin, daß er auf den rotirenden Cylinder durch die Spitze einen Funken bei Beginn der Entladung einer Leidener Flasche durch die Doppelleitung überspringen ließ und nachher den Theil der Entladung, welcher die

ganze Leitung durchlaufen hatte, durch dieselbe Spitze auf die Cylinderwand führte. Der Abstand beider Marken dient dann als Maß für die Zeit, welche die Elektricität zur Zurücklegung des ganzen Weges brauchte. Um die Verzögerung durch die Flaschenwirkung der Leitung, welche dem Quadrate der Länge der Leitung proportional ist, zu eliminiren, wurden die Messungen mit verschiedenen Drahtlängen wiederholt. Durch diese Messungen „ist jetzt unzweifelhaft constatirt, daß die Elektricität wie das Licht sich mit meßbarer, von der elektrostatischen oder Flaschenenverzögerung unabhängigen Geschwindigkeit in der Leitung fortbewegt, und daß diese Geschwindigkeit für Eisendrähte ungefähr 31000 geographische Meilen oder etwa 240000 Kilometer in der Secunde beträgt."

Leitung der Elektricität in Flüssigkeiten.

Das elektrische Leitungsvermögen des Wassers und einiger anderen schlechten Leiter ist von F. Kohlrausch von neuem bestimmt worden.[1]) Die bisherigen Angaben über das Leitungsvermögen des Wassers waren außerordentlich verschieden. Setzt man dasjenige des Quecksilbers $= 10^{10}$, so ist das Leitungsvermögen des Wassers nach Pouillet 80, nach Becquerel 70, nach Oberbeck 15, nach Rossetti 4,5, nach Quincke 2,16 (bei 15^0 5) und nach Magnus 1,33 (bei 20^0). Die Ansicht von Kohlrausch, „daß die Ursache dieser Unterschiede wohl in geringen Verunreinigungen besteht, welche schon in chemisch kaum nachweisbarer kleiner Menge das Leitungsvermögen bedeutend vergrößern", stimmt mit früheren Wahrnehmungen überein; so fand z. B. Quincke, daß selbst Spuren von Glassubstanz, die sich im Wasser auflösen, das Leitungsvermögen sehr stark vermehren.

Kohlrausch brachte bei seinen Versuchen das Wasser zwischen zwei zugleich als Elektroden dienende Platin-Kugelschalen, von denen eine in der andern stand und einen Abstand von ungefähr 1 Centim. hatte. Der Quecksilberwiderstand des Raumes zwischen beiden Schalen wurde empirisch bestimmt, indem Flüssigkeiten von bereits bekanntem Leitungsvermögen eingefüllt wurden.

---

[1]) Poggend. Ann. Erg.-Bd. VIII, S. 1 und Bd. 159, S. 223.

Das geringste Leitungsvermögen besaß ein Wasser, welches folgeweise über einen Zusatz von etwas übermangansaurem Kali, Aetzkali, saurem schwefelsauren Kali destillirt worden war, um organische Substanzen zu zerstören, flüchtige Säuren und Ammoniak zurückzuhalten. Die Retorten bestanden aus Glas, als Kühler diente ein mit Gold gelöthetes Rohr von Silber. Das erhaltene Destillat wurde zuletzt noch durch einen kleinen Platinkühler direct in die erwähnte Schale destillirt. Die Platinschalen waren vorher 4 Stunden mit verdünnter Salpetersäure gekocht, dann ausgespült und mehrere Stunden mit Wasser gekocht worden, blieben 16 Stunden lang mit frischem Wasser gefüllt stehen und hatten hierauf schon zu vielen Widerstandsbestimmungen sehr reinen Wassers gedient.

Der kleinste Werth für das Leitungsvermögen des Wassers war 0,72, nur der 120ste Theil der Pouillet'schen Zahl. „Verglichen mit dem bestleitenden Elektrolyten (HNO_3, 30 Proc.) leitet das Wasser 1080000 mal schlechter; Silber leitet fast eine Billion, Kupfer $86 \cdot 10^{10}$ mal besser. Als eine anschauliche Illustration zu der Zahl kann der Ueberschlag dienen, daß eine Säule obigen Wassers von 1 Mm. Länge einen etwas größeren Widerstand bietet, als eine Kupferleitung von gleichem Querschnitte, welche von der Erde nach dem Monde und zurückgespannt wäre."

Sorgfältig aufgefangenes Regenwasser gab die Werthe 19,1 und 17,3, also beiläufig 25 mal soviel als der erwähnte kleinste Werth 0,71.

Kleinere Werthe, nämlich 9,5; 4,1 und 19,8 gab sorgfältig gesammelter und geschmolzner nächtlich gefallener Schnee. Kohlrausch findet es nicht undenkbar, daß die größere Reinheit des Schneewassers mit der niedrigen Temperatur zusammenhängt, bei welcher der Niederschlag erfolgt. „Fortgesetzte Beobachtungen über das Leitungsvermögen meteorischer Wasser könnten eine Bedeutung haben, indem sie den einfachsten Maßstab für eine mittlere Reinheit des Niederschlages geben."

Bei ruhigem Stehen in der Platinschale nahm das Leitungsvermögen des Wassers fortwährend zu, ungefähr um 0,05 bis 0,15 stündlich, ohne daß es gelungen wäre, den Grund dieser Zunahme mit Bestimmtheit zu ermitteln. Unter dem Recipienten der Luftpumpe erfolgte diese Zunahme wider Er=

warten noch rascher; eine Folge der Verdunstung der Fettsäuern aus dem schon alten Fett der Luftpumpe, die von dem Wasser aufgenommen wurden, wie dessen Geschmack kund gab. Der Zutritt von Kohlensäure schien die Zunahme zu beschleunigen, in hohem Grade war dies aber der Fall bei Tabakrauch. Während unter einer mit Luft gefüllten Glocke das Leitungsvermögen des Wassers in 72 Stunden von 1,2 auf 5,3 gestiegen war, stieg es, nachdem Tabakrauch unter die Glocke gebracht worden, in 64 Min. auf 6,4 und in 4,5 Std. auf 11,8.

Daß Wasser in einem Glasgefäß durch Auflösung von Glas an Widerstand verliert, ergab sich auch aus den Kohlrausch'schen Versuchen. Wenn er das destillirte Wasser in einem Glaskühler niederschlug, so erhielt er ein 5 mal größeres Leitungsvermögen, als bei Anwendung eines Platinkühlers. In der Kälte war der Einfluß weniger auffällig, aber stets fand Kohlrausch Wasser, welches längere Zeit in gut gereinigten und verschlossenen Glasgefäßen gestanden, besser leitend als vorher. In einem solchen Falle stieg das Leitungsvermögen in 4 Monaten von 1,5 auf 5.

„Man sieht aus dem Mitgetheilten, daß der Chemiker in dem Leitungsvermögen des Wassers ein Prüfungsmittel auf Reinheit besitzen würde, welches von keinem anderen an Bequemlichkeit und Genauigkeit erreicht wird... Auf der anderen Seite steht nun fest, daß von einem bestimmten Leitungsvermögen des gewöhnlich sogenannten reinen Wassers durchaus nicht die Rede sein kann. Und so ist auch das Wasser leider ganz ungeeignet, um eine häufig vorkommende Aufgabe zu lösen, nämlich große Leitungswiderstände von bekanntem Betrage herzustellen. Das betreffende Wasser muß jedenfalls besonders untersucht werden, und auch dann kann man den Widerstand nur auf kurze Zeit als constant ansehen."

Das geringe Leitungsvermögen des Wassers zeigte sich sehr deutlich, als Kohlrausch den Widerstand einer Wassersäule mit dem einer Luftstrecke in Concurrenz setzte, was für Inductionsströme schon von Oberbeck geschehen ist. Zwischen den Elektroden einer Holtz'schen Maschine von etwa 20 Mm. Schlagweite wurde eine Säule gewöhnlichen destillirten Wassers von 1150 Mm. Länge und etwa 0,12 Q.-Mm. Querschnitt eingeschaltet. Die Funken hörten aber trotz dieser Nebenschließung nicht auf, son-

dern schlugen noch bei 7 bis 8 Mm. Elektrodenabstand über. Selbst als eine gleichgroße Säule von Salmiaklösung von 0,005 Proc. Salzgehalt eingeschaltet wurde, blieb die Schlagweite noch 4 bis 5 Mm.; bei 0,05 Proc. Salmiakgehalt aber sah man nur, wenn die Kugeln beinahe ganz zusammengeschoben wurden, noch Fünkchen.

Was nun andere schlechte Leiter anlangt, so fand Kohlrausch, daß der käufliche absolute Alkohol in mehreren Proben besser leitete als reinstes Wasser, ganz der gewöhnlichen Ansicht entgegen, welche Wasser zu den Leitern, Alkohol und Aether dagegen zu den Nichtleitern oder Halbleitern der Elektricität zählt. Während Saïd Effendi auf Grund seiner Beobachtungen im Laboratorium der Sorbonne (1869) angiebt, das Wasser 204 mal besser als Alkohol und 250 mal besser als Aether leite, erhielt Kohlrausch für absoluten Alkohol die Zahlenwerthe 1,8 und 2,0, also etwa 2$^1/_2$ mal soviel als beim Wasser. Bei Destillation über Chlorcalcium ergab sich 0,5 bis 0,55, bei gewöhnlicher Destillation 0,3.

Viel schlechter leitet Aether, dessen Leitungsvermögen unter 0,008 ist; genau konnte die Zahl nicht bestimmt werden.

Von großem Interesse sind die Beobachtungen über das Leitungsvermögen der Chlor-, Jod-, Bromwasserstoffsäure, der Schwefel-, Phosphor-, Oxal-, Wein- und Essigsäure in wässrigen Lösungen. Die nachstehende Tabelle enthält die Hauptergebnisse dieser Beobachtungen. Die darin angegebenen specifischen Gewichte verstehen sich bei der Phosphorsäure und den Wasserstoffsäuren für 15^0, bei den übrigen für 18^0. Die dritte Columne giebt das Leitungsvermögen k bei 18^0, multiplicirt mit 10^8, wobei k für Quecksilber $= 10^{10}$ gesetzt ist.

Lösung	Spec. Gew.	$10^8 . k$	Lösung	Spec. Gew.	$10^8 . k$
$H_2 S O_4$	Schwefelsäure		15	1,1036	5084
Proc.			20	1,1414	6108
1		429	25	1,1807	6710
2,5	1,0161	1020	30	1,2207	6912
5	1,0331	1952	35	1,2625	6776
10	1,0673	3665	40	1,3056	6361

Lösung	Spec. Gew.	$10^8 . k$
45	1,3508	5766
50	1,3984	5055
55	1,4487	4280
60	1,5019	3487
65	1,5577	2722
70	1,6146	2016
75	1,6734	1421
80	1,7320	1032
83		924
84		915
85	1,7827	916
86		926
87		941
88		965
89		986
90	1,8167	1005
91		1022
92		1030
93		1024
94		1001
95	1,8368	958
96		885
97	1,8390	750
99,4	1,8354	80
HCl	Salzsäure	
5	1,0242	3693
10	1,0490	5902
15	1,0744	6980
20	1,1001	7132
25	1,1262	6767
30	1,1524	6200
35	1,1775	5535
40	1,2007	4826
HBr	Bromwasserstoff	
5	1,0322	1789
10	1,0669	3327
15	1,1042	4630
HJ	Jodwasserstoff	
5	1,0370	1249
H_3PO_4	Phosphorsäure	
5	1,0270	292

Lösung	Spec. Gew.	$10^8 . k$
10	1,0548	531
15	1,0841	797
20	1,1151	1059
25	1,1472	1315
30	1,1808	1551
35	1,2160	1742
40	1,2530	1884
45	1,2921	1956
50	1,3328	1943
55	1,3757	1852
60	1,4208	1717
65	1,4674	1545
70	1,5155	1345
75	1,5660	1132
80	1,6192	917
85	1,6763	730
87	1,7001	663
$H_2C_2O_4$	Oxalsäure	
3,5	1,0156	476
7	1,0326	734
$C_4H_6O_6$	Weinsäure	
5	1,0216	56,2
10	1,0454	76,3
15	1,0695	87,9
20	1,0950	93,4
25	1,1211	93,9
30	1,1484	90,3
35	1,1763	83,2
40	1,2064	73,7
45	1,2360	62,2
50	1,2672	49,9
$C_2H_4O_2$	Essigsäure	
0,3		2,98
1		5,48
5	1,0058	11,47
10	1,0133	14,30
15	1,0195	15,18
20	1,0257	15,04
25	1,0325	14,24
30	1,0393	13,12
35	1,0445	11,72

Lösung	Spec. Gew.	$10^8.k$	Lösung	Spec. Gew.	$10^8.k$
40	1,0496	10,13	65	1,0678	3,17
45	1,0550	8,49	70	1,0685	2,20
50	1,0600	6,93	75	1,0693	1,37
55	1,0630	5,52	80	1,0690	0,76
60	1,0655	4,28	99,7	1,0485	0,0004

Aus diesen Untersuchungen, besonders aus einer graphischen Darstellung der Resultate ist ersichtlich, daß die Säuren, welche bis zu starken Lösungen untersucht wurden, für ein bestimmtes Mischungsverhältniß mit Wasser ein Maximum des Leitungsvermögens besitzen. Dieses ist für

	$10^8.k$ bei 18°	Gehalt		spec. Gew.
Salpetersäure . .	7330	29,7 Proc.	NHO_3	1,185
Salzsäure . . .	7174	18,3 „	NCl	1,092
Schwefelsäure . .	6914	30,4 „	H_2SO_4	1,224
Phosphorsäure . .	1962	46,8 „	H_3PO_4	1,307
Oxalsäure . . .	785	9,4 „	$H_2C_2O_4$	1,045
Weinsäure . . .	94,2	22,4 „	$C_4H_6O_6$	1,107
Essigsäure . . .	15,2	16,6 „	$C_2H_4O_2$	1,022.

Bei der Oxalsäure ist dieses Maximum indessen nur berechnet, da sich dieselbe in mittler Temperatur nur bis 7 Proc. in Wasser löst.

Das beste Leitungsvermögen ist für Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure nicht wesentlich verschieden, etwa $1/_{14000}$ von demjenigen des Quecksilbers; dagegen ergiebt sich bei Phosphorsäure nur etwa der 4te, bei Essigsäure sogar nur der 480ste Theil dieses Betrages. Die übrigen bis jetzt untersuchten Substanzen ordnen sich folgendermaßen in diese Reihe ein, jedesmal die bei 18° bestleitende Lösung angenommen.

„Bald nach Schwefelsäure folgt Aetzkali (Max.), dann Chlorammonium, salpetersaures Ammoniak, Bromkalium, Chlorkalium, Aetznatron (Max.), schwefelsaures Ammon, kohlensaures Kali (Max.) und Chlornatrium. Nun folgt die Phosphorsäure, an welche sich die Chloride von Strontium, Calcium (Max.), Barium und Magnesium (Max.) anschließen; dann Kalisalpeter (Schmidt), essigsaures Kali (Max.), salpetersaures Kupfer (Becquerel, Max.), Kupferchlorid (derselbe), schwefelsaures Natron und schwefelsaures Kali (schwerlöslich). Nun die Oxalsäure (schwerlöslich), schwefelsaure Magnesia (Max.), Zinkvitriol (Beetz, Max.) und Kupfervitriol (Ewing und Mac Gregor), doppelt chromsaures Kali (dieselben), chlorsaures Kali (schwer-

löslich), Kali=Alaun (desgl.), Weinsäure (Max.), Essigsäure (Max), Aetzammoniak (Max.)". Der Zusatz „Max." bedeutet, daß für die betreffende Lösung von einem gewissen Gehalte an das Leitungsvermögen wieder abnimmt.

Man ersieht hieraus, „daß keineswegs der saure Charakter einer Flüssigkeit immer ihr Leitungsvermögen begünstigt"; denn wenn auch Säuren am Anfange der Reihe stehen, so stehen doch auch am Schlusse solche, und Kalihydrat und Chlorammonium erreichen unter günstigen Umständen etwa 3/4 des besten Leitungsvermögens der Salpetersäure.

Merkwürdig ist bei Schwefelsäure das zweite Maximum bei 92,1 Proc. (1031), nach welchem eine rasche Abnahme des Leitungsvermögens bis in die Nähe von 100 Proc. (80) eintritt; „die bestleitende wässrige Schwefelsäure leitet also mindestens 86 mal besser als die gesättigte H_2SO_4." Bei Ueberfättigung der Schwefelsäure erfolgt wieder eine Zunahme, und da nach Geuther geschmolzene SO_3 nicht leitet, so muß es noch mindestens ein Maximum für eine Mischung von SO_3 und H_2SO_4 geben. Kohlrausch kommt dadurch zu dem Satze, „daß das Leitungsvermögen der Schwefelsäure, wenn wir vom Wasser bis zum Schwefelsäureanhydrit aufsteigen, merklich mit Null anfängt und aufhört, dazwischen aber mindestens 3 Maxima und 2 Minima hat, die letzteren genau oder sehr nahe bei den Verbindungen H_2SO_4 und $H_2SO_4 + H_2O$."

Concentrirte Essigsäure leitet außerordentlich schwach, bei Zusatz von Wasser wächst aber das Leitungsvermögen rasch und die „Maximal=Essigsäure (1 Gewichtsth. $C_2H_4O_2$ auf 5 Gewichtsth. Wasser) leitet mindestens 38000mal besser als die concentrirte Essigsäure und mindestens 2000mal besser als das Wasser."

Die drei Thatsachen,

„daß in dem Leitungsvermögen der wässrigen Schwefelsäure für das Mischungsverhältniß, in welchem die beiden Körper zu der chemischen Verbindung $H_2O + H_2SO_4$ zusammentreten, ein Minimum vorhanden ist", ferner

„daß das äußerst geringe Leitungsvermögen der gesättigten H_2SO_4 verbessert wird durch Zusatz sowohl von Wasser wie von Schwefelsäureanhydrit"; endlich

„daß zwei Nichtleiter, nämlich Wasser und Essigsäure, mit einander gemischt einen Leiter geben",

glaubt Kohlrausch auf dieselbe Ursache zurückführen zu können. Zunächst erinnert er daran, daß wir nicht eine einzige Flüssigkeit kennen, welche in gewöhnlicher Temperatur für sich ein guter Leiter wäre. Da es nur Gemische mehrerer Flüssigkeiten sind, welche bei gewöhnlicher Temperatur gut leiten, „so liegt die Vermuthung nahe, daß die Elektrolyte erst durch die Mischung gutleitend werden." Eine Erklärung für diesen günstigen Einfluß des Lösungsmittels auf das Leitungsvermögen könnte man auf folgende Weise geben: „Die Moleküle werden durch die elektrischen Kräfte zerrissen. Man sagt nun zwar, und mit vollem Recht, daß die zu dieser Zerreißung verbrauchte Arbeit wieder gewonnen wird, sobald zwei wandernde Theilmoleküle zusammentreffen und ein neues Gesammtmolekül bilden. Aber dieser Gewinnst ist doch wohl nicht so zu verstehen, daß das neu gebildete Molekül um den vollen Betrag der auf die frühere Trennung verwendeten Arbeit leichter elektrolytisch zerreißbar wäre. Die Wirkung der vorher auf die Ionen verwandten Stromarbeit wird sich darin äußern, daß das neu gebildete Molekül mit größerer lebendiger Kraft seiner inneren Bewegung versehen ist, mit anderen Worten, daß es eine höhere Temperatur besitzt als die vorher getrennten Moleküle . . . Also wird, ohne daß die Theilchen der Moleküle dauernd in Freiheit gesetzt werden, . . . auch bei der Trennung und Wiedervereinigung eine gewisse Menge elektrischer Arbeit in Wärme verwandelt, welche Menge mit der chemischen Verwandtschaft zusammenhängt; und die ältere, fast ganz verlassene Anschauung des Leitungswiderstandes als einer Aeußerung der chemischen Kräfte scheint doch nicht immer ganz grundlos zu sein . . . Ist das Vorige richtig, so müssen wir also, wenn wir eine gute Leitung haben wollen, die wandernden Bestandtheile vor dem häufigen Zusammentreffen schützen, und diesen Dienst verrichtet eben das Lösungsmittel, welches den Ionen die Möglichkeit giebt, einen Theil ihres Weges — und zwar einen um so größeren Bruchtheil, je mehr Lösungsmittel vorhanden ist — ohne Neubildung von Molekülen zurückzulegen. Es ist . . . der so beschriebene Vorgang nichts anderes als eine Umschreibung des kürzeren Ausdrucks: die Reibung der elektrolytisch wandernden Bestandtheile an einander ist größer als an den Theilen einer fremden Flüssigkeit. Hieraus würde dann ohne Weiteres folgen, daß das Leitungsvermögen mit der Menge des

gelösten Elektrolytes nicht proportional, sondern verzögert wächst", was bei allen Kohlrausch bekannten Lösungen der Fall ist.

Schließlich macht Kohlrausch auch noch auf „die große Aehnlichkeit im Gange des Leitungswiderstandes und der Erstarrungstemperatur der Schwefelsäure und Essigsäure" aufmerksam. „Einem hoch gelegenen Erstarrungspunkt entspricht ohne Ausnahme ein hoher Widerstand."

Leitungsvermögen von Braunstein und Kohle. Auf Veranlassung F. von Kobell's prüfte W. Beetz einige Manganerze[1]), einen Pyrolusit und einen Manganit, auf ihr elektrisches Leitungsvermögen. Zu dem Zwecke wurden aus den Erzen durch Spalten und Bearbeiten mit der Feile möglichst gut prismatische Stücke hergestellt. Das eine Ende eines solchen Prismas wurde durch Eintauchen in eine leicht schmelzbare Metalllegirung mit einer Metallhülse versehen, an welcher ein Leitungsdraht befestigt wurde; das andere Ende wurde bis zu einer bezeichneten Stelle in Quecksilber getaucht, dann wurde der Widerstand der ganzen Combination bestimmt. Darauf wurde das Prisma bis zu einer zweiten bezeichneten Stelle in Quecksilber versenkt, und wiederum der Widerstand der Combination bestimmt. Die Differenz der beiden Ergebnisse ist dann der Widerstand des zwischen den beiden Zeichen liegenden Leiterstückes von bekannter Länge.

Die nachstehende Tabelle enthält die gefundenen Resultate λ, sowie einige ältere Bestimmungen des Leitungsvermögens einiger Kohlensorten; dabei ist das Leitungsvermögen des Quecksilbers = 1 gesetzt. Ferner ist s das spec. Gewicht, q der Querschnitt in Quadratmillim. und l die Länge in Metern.

Nr.	Leiter	s	q	l	λ
1	Manganit	4,34	14,43	0,012	0,0000016
			10,00	0,006	0,0000026
2	Pyrolusit	4,66	3,23	0,024	0,000123
			1,41	0,026	0,000230
3	Nürnberger Batteriekohle	1,47	1125	0,140	0,00017
4	Graphitstab	2,28	2,36	0,100	0,00455
5	Münchener Retortenkohle	1,72	1272	0,140	0,0110
6	Kohlenplatte v. Rühmkorff	1,82	1232	0,140	0,0138
7	Kohlenstab v. Dubosq	1,90	22,42	0,140	0,0288

[1]) Poggend. Ann. Bd. 158, S. 653.

Die Zahlen bei den Manganerzen sind nur als „Annäherungen an die wahren Werthe“ zu betrachten wegen der Kleinheit der Stücke, der Unvollkommenheit der prismatischen Gestalt und des strahligen und krystallinischen Gefüges, welches ohne Zweifel in verschiedenen Richtungen verschiedenes Leitungsvermögen zur Folge hat. Dagegen machen die Angaben für die Kohlensorten auf größere Genauigkeit Anspruch. Unter diesen sind 3 und 5 parallelepipedische Kohlenstücke für Bunsen-Elemente, und zwar 5 eine sehr gute Kohle aus Münchener Gasretortenkohle geschnitten, 3 eine Kohle aus Nürnberg, die wegen ihres großen Widerstandes für Batterien unbrauchbar ist; 6 ist eine Kohlenplatte aus einer Bunsen'schen Plattenbatterie, wie sie Rühmkorff seinen Induktionsapparaten beigiebt. Sämmtliche Batteriekohlen waren noch ungebraucht und vor der Messung gut getrocknet. 4 sind sehr homogene Faber'sche Stifte, im Handel als F. Crayons d'artiste bezeichnet, 7 ist ein Kohlenstab von einer Foucault'schen Lampe, von Dubosq geliefert.

Aeltere Messungen von Matthießen[1], auf die gleiche Einheit reducirt, gaben für

Graphit (Bleistiftmasse) . . .	$\lambda =$ 0,0425	bis 0,0024
Batteriekohle	0,00177	
Gaskohle	0,0244	

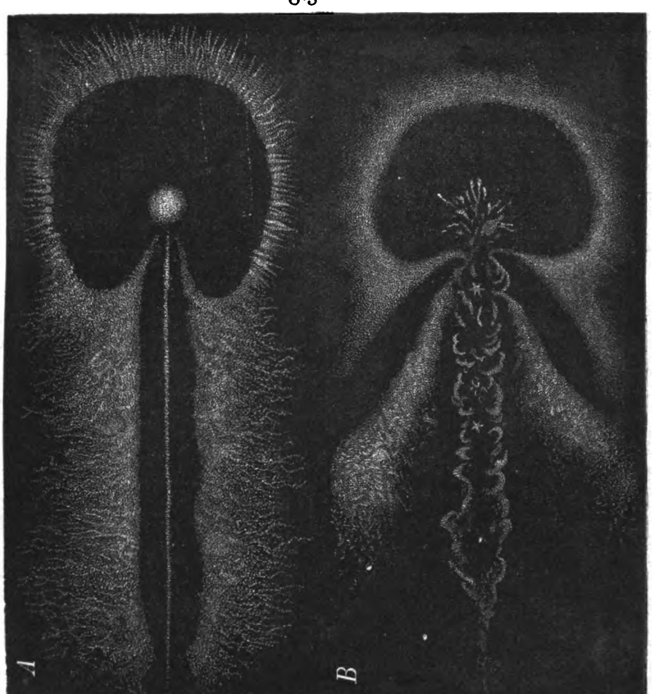
Elektrische Staubfiguren im Raume.

E. Lommel in Erlangen hat eine Anzahl Versuche angestellt, um die Vorgänge bei Entstehung der Lichtenberg'schen Figuren im Raume rings um den zu ihrer Darstellung dienenden Leiter kennen zu lernen.[2] Ein 4,5 Millim. dickes gerades Messingstäbchen von 25 Centim. Länge, an einem Ende zugespitzt, am andern eine Messingkugel von 22 Millim. Durchmesser tragend, wurde horizontal auf eine Platte von Hartkautschuk (Ebonit) gelegt, so daß das Ende mit der Kugel noch einige Centim. frei in die Luft hinausragte und die Kugel dem positiven Conductor der Elektrisirmaschine bis auf etwa 2 Centim. Entfernung gegenüberstand. Die Spitze befand sich von den Rändern der Platte nach allen Seiten mindestens 4—5 Centim. entfernt und

[1] Poggend. Ann. Bd. 103, S. 428.
[2] Carl's Repertorium der Exper.-Physik XII, S. 313.

lag natürlich um die halbe Dicke des Stäbchens über der Platte; diese selbst lag horizontal auf einem hölzernen Stativtisch. Man ließ nun einen oder mehrere Funken vom Conductor auf das Stäbchen überschlagen, dann wurden Conductor und Stäbchen durch Berührung entladen und die Platte nach Entfernung des Stäbchens mit einem Gemisch von Mennigepulver und Bärlappsaamen bestreut. Es kam dabei die Fig. 10 A abgebildete Staub-

Fig. 10.



figur zum Vorschein. Die Spur des Stäbchens wird durch einen rothen Streifen, die Stelle, wo die Spitze lag, durch einen runden rothen Fleck bezeichnet. Auf jeder Seite des Streifens befindet sich ein 5—7 Mm. breiter dunkler Raum, der nach außen hin von gelber Bestäubung begrenzt ist und zahlreiche verästelte gelbe

Strahlen gleich Wurzelfibrillen entsendet. Der rothe Fleck bildet den Nabel einer nierenförmigen, mit spärlichem rothen Staube bedeckten dunkeln Figur, welche mit ihrer tiefen Ausbuchtung auf jenem Streifen sitzt wie ein Blatt auf seinem Stiel. Der nierenförmige Raum ist ebenfalls von gelber Bestäubung begrenzt, welche zahlreiche Strahlen nach außen schießt. Die Figur entsteht erst im Augenblicke der Entladung des Messingstabes. Man überzeugt sich davon, indem man die Platte im Voraus bestäubt; im Momente des Ueberspringens des Funkens bilden sich dann nur, vom Stab und seiner Spitze nach allen Seiten hinausfahrend, die bekannten „vertieften" Verästlungen. Wird der Stab nunmehr entladen, so sieht man in dem Staube um die Spitze herum die nierenförmige Figur entstehen und bei erneuter Bestäubung in voller Regelmäßigkeit hervortreten. Dieselbe ist demnach als eine negative Figur anzusehen, denn beim Entladen strömt die positive Elektricität, welche beim Laden auf die Ebonitplatte geflossen war, durch die Spitze wieder ein, was einem Ausströmen negativer Elektricität gleichzuachten ist.

In ganz gleicher Weise erhält man am negativen Conductor die positive Fig. 10 B. Der rothgewölkte Stiel zeigt in seinem dunkeln Mittelstreif kleine gelbe Sternchen. Er ist umgeben von einer glockenförmigen gelben Hülle, welche etwa 1 Centim. hinter der Spitze beginnend sich zu beiden Seiten des Stieles herabsenkt; ihr Umriß ist nach der Spitze scharf begrenzt, nach der andern Seite aber verwaschen und läßt daselbst zwischen sich und dem Stiele einen dunkeln Zwischenraum frei. Die Stelle der Spitze ist durch ein Büschel gelber verästelter Strahlen bezeichnet und befindet sich innerhalb einer dunkeln, schwach gelblich bestäubten nierenförmigen Figur, welche aber weit weniger tief ausgeschnitten ist, als im vorigen Falle. Dieser nierenförmige dunkle Raum ist nach außen hin von rother Bestäubung scharf begrenzt, welche sich vom Ansatzpunkte aus beiderseits gegen die gelbe Glocke herabsenkt, zwischen sich und dieser einen scharf gezeichneten dunkeln Streifen übrig lassend.

Denkt man sich diese beiden Figuren um ihren Stiel gedreht, so erhält man die räumliche Figur, von welcher die Lichtenbergischen Figuren nur specielle Querschnitte sind. Lommel hat sich noch andere Querschnitte dieser Raumfigur gebildet, indem er den Messingstab in horizontaler Lage fest klemmte und theils die

Ebonitscheibe in verschiedener Entfernung der Spitze gegenüberstellte, theils die durchbohrte Ebonitscheibe über den Stab schob. Immer entsprachen die Figuren den Querschnitten der Rotationsflächen, von welchen Fig. 10 die Meridiancurven sind.

Diese Ergebnisse weisen darauf hin, daß die Ursache der Lichtenbergischen Figuren zu suchen ist in einem rings um den Zuleiter entwickelten eigenthümlichen Bewegungszustande der Luft, entsprechend der von Reitlinger und Bezold vertretenen Ansicht, daß diese Figuren die festgehaltenen Bilder der im Dunkeln zu beobachtenden Lichterscheinungen sind.

Meteorologie.

Unsere Uebersicht über die Fortschritte der Meteorologie in den letzten Jahren beginnen wir mit einigen Angaben über

Selbstregistrirende meteorologische Instrumente.

Der Typendruck-Meteorograph von Theorell. Der erste Meteorograph des der meteorologischen Wissenschaft leider zu früh entrissenen Axel Gabriel Theorell (geb. 10. Juni 1834, gest. 2. Juli 1875) wurde im Winter 1864—65 construirt und kam auf die Sternwarte in Stockholm. Ein zweites Exemplar wurde 1866 für die Industrie-Ausstellung in Stockholm angefertigt und die Beachtung die es hier fand, veranlaßte die Bestellung eines solchen Instrumentes seitens der Akademie der Wissenschaften in Kopenhagen. Ein weiteres Exemplar kam im folgenden Jahre auf die Sternwarte in Upsala[1]), wo auch 1871 der erste Druck-Meteorograph aufgestellt wurde. Das vollendetste Instrument dieser Art kam aber im September des Jahres 1874 auf das Observatorium der k. k. Centralanstalt für Meteorologie in Wien. Es unterscheidet sich von den älteren besonders dadurch, daß seine Angaben direct ausgedrückt sind. Alle 15 Minuten zeichnet es nebst der Beobachtungszeit Richtung und Geschwindigkeit des Windes, Temperatur der Luft und des befeuchteten Thermometers, sowie den Luftdruck auf.

Theorell selbst hat folgende Angaben über die Einrichtung und Wirkungsweise dieses Instrumentes gegeben.[2])

[1]) Theorell, Description d'un Météorographe enregistreur. Upsal, 1868.

[2]) Zeitschr. der österreich. Ges. f. Meteorologie. Bd. X, S. 246.

„Der Apparat besteht aus einem Haupttheile, dem Druck-Apparat, der durch Leitungsdrähte mit vier andern Apparaten in Verbindung steht, welche die verschiedenen, zur Registrirung bestimmten meteorologischen Instrumente, nämlich das Barometer, die beiden Thermometer, das Anemometer und die Windfahne, sämmtlich an den geeigneten Orten aufgestellt, enthalten. Diese fünf Theile des Apparates enthalten ein jeder für sich kleine elektromagnetische Apparate, von welchen der zum Druck-Apparate gehörige während der ganzen Dauer der Beobachtungen in Bewegung ist, während jene der andern Theile nach einander in Verbindung mit dem Druck-Apparate wirken und durch denselben Strom (den „bewegenden Strom“) in Bewegung gesetzt werden. Die Aufgabe der zuletzt genannten Mechanismen besteht darin, die Bewegung des Druck-Apparates nach den jeweiligen Angaben der verschiedenen meteorologischen Instrumente zu reguliren.

„Dieses Reguliren erfolgt gleichfalls mittels galvanischer Ströme, die wir „regulirende Ströme“ nennen wollen. In den oben offenen Thermometerröhren und ebenso in dem untern Schenkel des Heberbarometers bewegen sich Stahldrähte herab, welche in der Zwischenzeit zwischen den einzelnen Beobachtungen ein Wenig über die Quecksilber-Oberfläche geschoben sind. In den zur Messung der Windverhältnisse bestimmten Instrumenten sind kleine Platinplättchen angebracht, isolirt und um dieselbe Achse beweglich, wie die entsprechenden zur Angabe der momentanen Stellung der Instrumente bestimmten Contact-Arme. Die drei Stahldrähte und in gleicher Weise die beweglichen Platinplättchen bilden ihrerseits einen der Pole des regulirenden Stromes und das Quecksilber oder die metallischen Contact-Arme der anemometrischen Apparate den andern Pol. Der regulirende Strom wirkt dadurch, daß er einen zweiten zu diesem Behufe in dem Druck-Apparate angebrachten Elektromagnet („regulirender Elektromagnet“) in Thätigkeit setzt.

„Mittels dieser zwei Ströme, des „bewegenden“ und des „regulirenden“, wird die Function des Meteorographen sofort bewirkt. Indem die Verbindungen zwischen dem Druck-Apparate und den meteorologischen Instrumenten nur durch Leitungsdrähte hergestellt sind, hat man den Vortheil voller Freiheit in der Wahl des Aufstellungsortes sowohl für die einzelnen meteorologischen Instrumente, als für den Druck-Apparat.

„Letzterer besitzt sechs theils einfache, theils doppelte, mit Typen (Ziffern) versehene Räder, von welchen je ein System zu jedem einzelnen meteorologischen Instrumente gehört. Diese Räder haben die Aufgabe, die Angaben der betreffenden Instrumente gedruckt zu liefern. Dieselben werden, eines nach dem andern, und zwar zur selben Zeit in Bewegung gesetzt, wie die beweglichen Pole des regulirenden Stromes, nämlich die Stahldrähte oder die Platinplättchen. Diese Bewegung erfolgt immer in der Weise, daß die Typenräder durch ihre Umdrehung den von dem entsprechenden beweglichen Pole zurückgelegten Weg genau messen. Zu diesem Behufe bewegt der Strom, der zu gleicher Zeit durch beide Mechanismen hindurchgeht, mittels zweier Häkchen bei jeder Transmission sowohl das Typenrad um eine Ziffer als den beweglichen Pol um den entsprechenden Weg. Dieses Spiel des Apparates währt so lange, bis der bewegliche Pol die Entfernung, welche ihn von dem andern Pole (dem Quecksilber oder dem Zeiger des betreffenden Instrumentes) getrennt hatte, zurückgelegt hat. Sofort überträgt der regulirende Strom die Bewegung auf ein anderes der meteorologischen Instrumente und zugleich auf das entsprechende Typenrad.

„Wenn einmal die übereinstimmende Bewegung zwischen dem beweglichen Pole und dem entsprechenden Typenrade hergestellt ist, so wird dieselbe nothwendigerweise sich erhalten, so daß die Lage des beweglichen Poles immer durch die auf dem höchsten Punkte des Rades befindlichen Typen genau angegeben sein wird.

„Von dem Augenblicke an, wo der regulirende Strom geschlossen und infolge dessen von dem Augenblicke an, wo die gleichzeitige Bewegung des Rades und des Poles aufhört, wird die Angabe des Instrumentes durch die auf der höchsten Stelle des Rades befindlichen Typen genau markirt sein.

„Wenn alle Typenräder auf die angegebene Weise so eingestellt sind, daß sie die Angaben der verschiedenen meteorologischen Instrumente anzeigen, so dient derselbe Mechanismus, welcher die Typenräder in Bewegung gesetzt hat, auch für den Abdruck der beobachteten Werthe. Zu diesem Behufe tritt derselbe mit einem speciellen Mechanismus in Verbindung, der zuerst auf die Typen, welche abgedruckt werden sollen, Farbe aufträgt und hierauf den Abdruck auf einem Papierstreifen bewirkt.

„Die nun folgenden Bewegungen dienen blos zur Vorbereitung des Meteorographen für die nächste Beobachtung, indem eine hinreichende Entfernung zwischen den Stahldrähten und dem Quecksilber der Instrumente hergestellt wird, wobei aber immer die Uebereinstimmung zwischen der Lage der beweglichen Pole und der Stellung der Typenräder erhalten wird.

„Der Meteorograph kommt zum Stillstande durch die Unterbrechung des „bewegenden Stromes“; die Bewegung wird eingeleitet, indem der bewegende Strom alle 15 Minuten durch den Zeiger einer Uhr geschlossen wird.

„Zu jedem der beiden Thermometer und ebenso zu dem Barometer gehören je zwei Typenräder, das eine für die ganzen Zahlen, das andere für die Zehntel, in welches letztere die Häkchen eingreifen. Um die Zehntelgrade oder Millimeter stets mit voller Genauigkeit zu erhalten, sind diesen Rädchen 20 Zahlen, nämlich 00, 05, 10, 15 u. s. f. gegeben, so daß jeder Hin- und Hergang des Häkchens einem 20tel Grade oder Mm. entspricht. Es ist klar, daß nach Herstellung des regulirenden Stromes das Typenrad sich nicht um $1/20$ bewegen kann. Das Typenrad des Anemometers ist von 0 bis 71 numerirt, indem jede Einheit 1 Kilometer per Stunde darstellt. Das Typenrad der Windfahne trägt die Bezeichnungen 1 bis 32, um 32 verschiedene Windrichtungen unterscheiden zu können.“

Weiterhin wird dann die Wirkungsweise des Meteorographen in nachstehender Weise beschrieben:

„Das Typenrad des Anemometers beginnt die Bewegung. Der bewegende Strom wird durch den Bewegungsmechanismus dieses Instrumentes geleitet, und die darin enthaltenen Platincontacte bilden die Pole der Leitung des Regulatorstromes. Sobald die beiden Pole sich begegnen, tritt der Elektromagnet des Regulatorstromes sofort in Thätigkeit; das kleine Häkchen, welches er festgehalten hatte, wird frei und der Bewegungsmechanismus, der während der rückgängigen Bewegung durch die oscillirende Welle der Haken mitgenommen wird, bewirkt eine Drehung der Regulatorwelle um den siebenten Theil der Peripherie. Die Bewegung des Typenrades des Anemometers, sowie des correspondirenden Platincontactes am Anemometer hört auf. Der Haken des Typenrades der Windfahne wird eingeschaltet, der bewegende Strom geht nun durch den Elektromagneten der

Windfahne, und die zwei zugehörigen Platincontacte bilden die Pole des Regulatorstromes.

„Die Bewegung wird auf dieselbe Weise, wie in dem vorhergehenden Falle unterbrochen, und nun trifft die Reihe das Barometer, dessen Typenrad sich in Bewegung setzt. Die entsprechende Schraube wird gedreht. Da die beiden Elektromagneten, jener des Druck-Apparates und jener der Barometers, von demselben Strome in Thätigkeit gesetzt werden, so entspricht jeder Bewegung des einen eine Bewegung des andern, und es ist eine vollständige Harmonie zwischen diesen zwei Bewegungen hergestellt. Der Stahldraht des Barometers verschiebt sich um 1/40 Millim. (weil die Luftdruckänderung nur am offenen Schenkel des Heberbarometers gemessen wird), und die von Typenrade angegebene Zahl wird ebenso bei jedem Stromschluß um 1/20 Millim. erhöht. Der Stahldraht berührt endlich die Oberfläche des Quecksilbers und während der nach rückwärts gerichteten Oscillation der die Bewegung übertragenden Haken wechselt der Regulatorstrom die Haken der Typenräder und stellt andere Leitungen für den bewegenden und regulirenden Strom her. Der bewegende Strom geht nun durch den entsprechenden Elektromagnet der Thermometer, während das Quecksilber und der Stahldraht eines der Thermometer die Pole des Regulatorstromes geworden sind.

„Es bewegt sich daher nun das Typenrad dieses Thermometers in Uebereinstimmung mit dem entsprechenden Stahldrahte. Während der rückläufigen Hälfte der Bewegung der Haken, welche unmittelbar auf den Contact des Quecksilbers und des Stahldrahtes folgt, werden in den beiden Regulatoren, jenem des Druck-Apparates und jenem des zum Thermometer gehörigen Mechanismus, die Haken gewechselt, und das Quecksilber und der Stahldraht des zweiten Thermometers werden die Pole der Leitung des Regulatorstromes.

„Nachdem dieselben Operationen im Bezug auf dieses zweite Thermometer erfolgt sind, werden die Leitungen des bewegenden und des Regulatorstromes in der Art hergestellt, daß die genannten Ströme durch keines der meteorologischen Instrumente hindurchgehen.

„Sofort beginnt nun der Haken des Druck-Apparates seine Thätigkeit. Sobald das dazu gehörige gezahnte Rad eine voll-

ständige Umdrehung zurückgelegt hat, stellt ein kleiner Strom=schließer, der auf dem Haken selbst angebracht ist, den Regulator=strom her.

„Der Druckmechanismus bleibt in Ruhe, und nun sind es die für die Rückwärtsbewegung bestimmten Haken, welche in Thätigkeit treten, und zwar sowohl die des Druck=Apparates, als auch jene des Thermometers, des Barometers und des Typen=rades des Anemometers. Einer der Haken der Typenräder setzt mittels seines rückwärtigen Endes ein gezahntes Rad in Beweg=ung, welches, wenn eine vollständige Umdrehung vollbracht ist, den Regulatorstrom schließt. Die Anzahl der Zähne dieses Rades bestimmt also die Entfernung zwischen den Quecksilberoberflächen der Instrumente. Diesmal unterbricht die Regulatorwelle die Leitung des bewegenden Stromes, indem sie einen kleinen Haken am Rande der Zifferblattes der Uhr anhängt. Durch die Aus=lösung dieses Häkchens setzt die Uhr den Meteorographen von Neuem in Thätigkeit."

Der Universalmeteorograph von van Rysselberghe.[1]) Mit diesem Namen bezeichnet Professor van Rysselberghe in Ostende einen von ihm erfundenen einfach und billig herzustellenden Apparat, welcher in nahezu stetiger Weise die Angaben einer großen Anzahl meteorologischer Instrumente auf=zeichnet, gleichgültig, welche Einrichtung dieselben besitzen und ob sie sich in größerer oder geringerer Entfernung befinden. Die Aufzeichnung der meteorologischen Curven erfolgt, abweichend von den andern Registrirapparaten, auf Metall; man kann von der so gewonnenen gravirten Platte beliebig viele Abdrücke machen. Besonders zu beachten ist ferner, daß ein einziger, durch einen Elektromagnet bewegter Stahlgriffel nach einander auf derselben Platte die Ordinaten sämmtlicher Curven zeichnet. Zur Ingangsetzung des Apparates kann jede Uhr benutzt werden. Das Wesentliche der Einrichtung dieses Meteorographen besteht im Folgenden.

Die zur Aufnahme der meteorologischen Curven bestimmte sehr dünne, mit Kupferstechergrund überzogene Kupferplatte ist auf einen verticalen Cylinder gewickelt, welcher in regelmäßigen

[1]) Zeitschr. der Oesterreich. Ges. für Meteorologie 1875, No. 4; Dinglers Polytechn. Journal Bd. 218, S. 117.

Zwischenräumen in langsame Rotation versetzt wird. Soll z. B. von 10 zu 10 Minuten eine Aufzeichnung gemacht werden, so ist das zur Bewegung dienende Uhrwerk so angeordnet, daß mit der vollen Stunde die Drehung des Cylinders beginnt; nach einer Minute ist die volle Umdrehung vollendet und nun bleibt der Cylinder 9 Minuten lang in Ruhe. Vor dem Cylinder befindet sich ein Elektromagnet, dessen Anker den Griffel trägt, welcher die Aufzeichnungen bewirkt; dieser Griffel wird gegen den Cylinder gedrückt, so lange ein Strom den Elektromagneten umkreist, in der Ruhelage dagegen befindet er sich in einiger Entfernung davon. Es wird daher die Länge der Linie, welche der Griffel aufzeichnet, proportional der Dauer des Stromes sein. Es kommt also darauf an, die Stromdauer vom Stande des betreffenden meteorologischen Instrumentes abhängig zu machen. Soll beispielsweise der Stand eines Heberbarometers registrirt werden, so kann die Einrichtung so getroffen werden, daß mit Beginn der Rotation des Cylinders eine an einem dünnen Stahldraht befindliche Sonde sich langsam in das offene Ende des Barometerrohres senkt und daß der Strom, der den Elektromagneten erregt, in dem Augenblick geschlossen wird, wenn die Sonde das Quecksilber berührt. Je höher dann der Stand des Quecksilbers in dem offenen Schenkel, desto eher erfolgt die Schließung, desto länger wird die Linie, welche der Griffel beschreibt. Rysselberghe bewirkt die Bewegung der Sonde in der Weise, daß er den dünnen Stahldraht, der dieselbe hält, auf einer Rolle aufwickelt, die mit einem Zahnrade verbunden ist; eine Feder hält das letztere so, daß der Draht aufgewickelt und die Sonde am obern Ende des offenen Schenkels des Barometerrohres stehen bleibt. Sobald aber der Cylinder sich zu drehen beginnt, erfaßt ein an ihm angebrachter gezahnter Sector das erwähnte Zahnrad, dreht es um und wickelt den Draht auf, worauf die Sonde sich senkt. Nach einer Umdrehung des Zahnrades kommt dasselbe außer Berührung mit dem Sector, es geht jetzt unter dem Zuge der Feder zurück und zieht auch die Sonde zurück. Damit die Striche, welche der Griffel nach einander macht, nicht sich decken, muß allemal nach Vollendung einer Aufzeichnung ein Stück in verticaler Richtung verschoben werden. Zu dem Zwecke ist der Elektromagnet an einer verticalen Schraubenspindel befestigt, an welcher ein Zahnrad sitzt. Gegen Ende jeder Rotation

des Cylinders greift nun der erwähnte Sector in dieses Zahnrad und schiebt dadurch den Stahlgriffel ein Wenig abwärts.

Rysselberghe hat eine besondere Vorsichtsmaßregel getroffen, um den Unterbrechungsfunken zu verhüten, der beim Herausziehen der Sonde, sobald sie die Quecksilberoberfläche berührt, entsteht. Durch die von demselben veranlaßte Oxydation der Quecksilberoberfläche würde das Instrument bald unbrauchbar werden, wie dies bei den analogen Anordnungen von Wheatstone und Secchi in der That der Fall ist. Bei dem Rysselberghe'schen Apparate hat nun der Schließungsdraht eine Unterbrechung; jede der beiden Hälften endet hier in eine Contactfeder und diese beiden Federn schleifen auf dem metallenen Rande einer Scheibe, die auf dem rotirenden Cylinder sitzt. Auf diese Weise ist eine leitende Verbindung hergestellt. Aber nur ein Theil des Randes dieser Scheibe besteht aus Metall, der übrige aus Holz, und sobald die Federn diesen Theil berühren, wird der Strom, welcher im Schließungsbogen cirkulirt, unterbrochen. Die Anordnung ist nun so getroffen, daß diese Unterbrechung erfolgt, noch ehe die Sonde aus dem Quecksilber gezogen wird. Auf diese Weise kommen die Enden der vom Stahlgriffel beschriebenen Linien genau in eine gerade Linie zu liegen.

Soll auf diese Weise die Angabe eines Thermometers mit offener Röhre registrirt werden, so ist es von Wichtigkeit, die Sonde in dem Augenblicke festzuhalten, wo sie die Quecksilberfläche berührt; denn durch tieferes Eintauchen würde sie eine vollständige Trennung der Quecksilbersäule bewirken. Rysselberghe hat diese Aufgabe auf noch einfachere Art gelöst als Theorell. Das Zahnrad, welches den Draht der Sonde festhält, ist nämlich an einem Hebel aus weichem Eisen befestigt, der den Anker eines Elektromagneten bildet. In der Ruhelage hält der Hebel das Zahnrad in der Ebene des oben erwähnten Sectors; sobald aber die Sonde die Quecksilberfläche berührt, geht der Strom auch um den Elektromagneten des Hebels und der letztere hebt nun das Zahnrad in die Höhe und bringt es außer Eingriff bis zu dem Momente, wo der Strom unterbrochen wird. Wenn man noch darauf achtet, daß die Quecksilberoberfläche nicht mit dem positiven, sondern mit dem negativen Pole in Contact kommt, so zeigt sich keine Spur von Oxydation, wie Rysselberghe an einem seit 2 Jahren thätigen Instrumente erprobt hat.

Diese Registrirmethode ist auch auf alle Zeigerinstrumente anwendbar. Gesetzt, es handle sich um die Aufzeichnung der Angaben eines Robinson'schen Anemometers, so müßte der Zählapparat so berechnet sein, daß der Zeiger in dem Zeitintervall zwischen zwei auf einander folgenden Registrirungen auch bei dem heftigsten Winde nie den ganzen Kreisumfang durchläuft, sondern immer nur einen der mittleren Windgeschwindigkeit proportionalen Bogen. Der eine Pol der Batterie ist nun mit dem Zeiger des Anemometers, der andere aber mit einem Contacte verbunden, der auf einem mit dem Zeiger concentrischen Zahnrade sitzt, welches letztere von dem mehrerwähnten gezahnten Sector in Rotation versetzt wird, während der Hauptcylinder sich dreht. Sowie nun der Contact den Zeiger erfaßt, wird der Strom geschlossen und der Schreibgriffel gravirt eine Linie, deren Länge proportional der mittlern Windgeschwindigkeit ist. Auf diese Weise wird zugleich der Zeiger auf den Nullpunkt der Scala zurückgeführt.

Wenn der Zeiger sich nicht rückwärts verschieben läßt, wie bei einem Metallbarometer, so bringt man noch eine Hilfsnadel an, welche durch eine schwache Feder fortwährend gegen den eben erwähnten Contact gedrückt wird. Die Pole der Batterie sind mit dieser Hilfsnadel und dem Zeiger verbunden. Wenn nun der Sector das Zahnrad in Bewegung setzt, so nimmt der auf dem letzteren befindliche Contact die Hilfsnadel mit fort, bis sie den Zeiger berührt; in diesem Momente wird der Strom geschlossen und der Schreibgriffel beschreibt seine Linie. Die Hilfsnadel wird dann vom Zeiger festgehalten, während der Contact unter dem letzteren weiter geht. Sobald aber der Sector das Zahnrad losläßt, dreht sich letzteres, dem Zuge der Feder folgend, rückwärts und bringt die Hilfsnadel wieder in die Anfangslage zurück.

Wie schon erwähnt, schreibt ein und derselbe Schreibgriffel die Angaben verschiedener Instrumente auf denselben Cylinder. Es bedarf dazu auch nur eines einzigen gezahnten Sectors, der nach einander die verschiedenen, rings um den Hauptcylinder geordneten Zahnräder erfaßt und umdreht; zu einem jeden Zahnrade gehört ein besonderes Paar Contactfedern. Ein von Mechaniker Schubart in Gent (Niederlage in Marburg, Hessen) construirter Apparat liefert von Viertelstunde zu Viertelstunde

die Angaben eines Heberbarometers, eines August'schen Psychrometers, eines Saussure'schen Hygrometers, eines Robinson'schen Anemometers, einer Windfahne, eines Regenmessers und die Höhe der Meeresoberfläche, gemessen auf der Rhede von Ostende. Die Methode gestattet nämlich, wie ebenfalls schon erwähnt, die Aufzeichnung in beträchtlicher Entfernung vom Beobachtungsinstrumente zu machen, denn es kommt nur darauf an, die Bewegungen des an dem letzteren angebrachten Zahnrades isochron mit denen des Sectors am Registrirapparate zu machen. Dieses Problem aber ist durch elektrische Uhren und Zeigertelegraphen auf einfache Weise gelöst.

Wärme der Luft und des Meeres.

Die Kälterückfälle des Monats Juni in Mitteleuropa. Obwohl bereits Dove darauf hingewiesen hat, daß der Anfang unserer sommerlichen Regenzeit mit den Kälterückfällen in Verbindung steht, die sich im Juni einzustellen pflegen, und obwohl Dove sowie auch Jelinek gezeigt haben, daß diese Wärmedepression viel bestimmter auftritt und in engere Grenzen eingeschlossen ist, als die vielbesprochenen, im vieljährigen Durchschnitt sehr unbedeutenden Kälterückfälle des Mai, so sind die Juni-Rückfälle doch bis jetzt noch nicht genauer untersucht worden. Deshalb hat Dr. Gustav Hellmann in einer Arbeit „über die Sommerregenzeit Deutschland's" [1]) einige von ihm früher, anläßlich des starken Kälterückfalls im Juni 1874 gesammelte Daten publicirt.

Zunächst leitet er aus einer von Dove in den „Monatsber. der Berl. Akad.", Juni 1870, veröffentlichten Tafel der Differenzen der auf einander folgenden Pentaden des Juni die folgenden Sätze ab:

Die Kälterückfälle im Juni beschränken sich durchschnittlich auf das von NW. nach SO. sich ausdehnende Gebiet Mitteleuropas, dessen Grenzen sind: das westliche Rußland, das adriatische Meer, Oberitalien, das Flußgebiet des oberen Rhone und das der Seine, die Nord- und Ostsee.

Im westlichen Theile dieses Continentalstreifens beginnt

---

[1]) Poggend. Ann. Bd. 159, S. 36.

die Abkühlung früher als im östlichen, im nördlichen früher als im südlichen.

Die größte Wärmedepression fällt auf den Zeitraum vom 15. bis 19. Juni, die östliche Hälfte des Gebietes weist aber noch ein secundäres Minimum der Temperatur in der Pentade vom 25. bis 29. Juni auf.

In der westlichen Hälfte ihres Gebietes treten die Rückfälle am intensivsten auf.

Das Fortschreiten der Depression im Juni von NW. nach SO. ist recht deutlich ersichtlich aus nachstehender Angabe der Tagesmittel einiger Stationen:

Emden . . .	13. — 15.	Juni	Rückgang	0°15
Gütersloh . .	13. — 15.	"	"	0,65
Zwanenburg .	15. — 16.	"	"	0,13
Haarlem . .	15. — 17.	"	"	0,60
Berlin . . .	16. — 18.	"	"	0,90
Danzig . . .	17. — 18.	"	"	0,75
Posen . . .	16. — 18.	"	"	0,94
Krakau . . .	16. — 18.	"	"	0,41
Prag . . .	15. — 19.	"	"	1,42
Wien . . .	13. — 19.	"	"	1,27
Triest . . .	19. — 20.	"	"	1,50

Ohne Zweifel sind aus NW. über Mitteleuropa einbrechende kalte Luftströmungen die Ursache dieser Kälterückfälle. Ihr Bett ist im Mittel der Theil des Atlantischen Oceanes, welcher, mit einer Längsrichtung von NW. nach SO., sich zwischen den Britischen Inseln, Scandinavien und Jütland erstreckt und dessen südlichsten Theil die Nordsee bildet. An dem Südgestade, dem Gebiete der Rhein-, Ems-, Weser- und Elbemündungen, trifft der kalte Luftstrom zuerst auf den Continent und schreitet nun auf diesem in südöstlicher Richtung fort. Dabei wird, der Richtung der Bewegung entsprechend, sein Bett immer breiter und zugleich wird er nach rechts abgelenkt. Daraus erklärt sich die breite Basis des Gebietes der Wärmeverminderung im Süden, vom obern Rhone bis zur untern Donau reichend, sowie das spätere Eintreffen im Südwesten und Nordosten.

In der That sind auch um die in Frage kommende Zeit Nordwestwinde herrschend. Nicht nur ist die mittlere Windrichtung des Sommers bei uns eine nordwestliche, der zugleich das Minimum der thermischen Windrose angehört, sondern speciell für Norddeutschland ergiebt sich auch aus der von Hell-

mann in der „Preuß. Statistik XXXIV," Berlin 1875, gegebenen Region der Winde für 43 Stationen deutlich das Vorherrschen der Nordwestwinde gerade im Juni. Die Ursache ihres häufigen Auftretens ist in der gleichzeitigen Vertheilung des Luftdruckes zu suchen und diese ist wieder vom Verlaufe der Isothermen abhängig.

In Folge der kräftigen Insolation während der immer länger werdenden Tage beginnt im Spätfrühlinge die Temperatur der Luft in den europäisch-asiatischen Steppenlanden gewaltig zu steigen im Vergleich zu den westlich und nordwestlich gelegenen Gebieten Westeuropas. Die nachstehenden Zahlen zeigen, wie beim Fortschreiten nach Osten die Veränderung der Temperatur von April zum Mai und vom Mai zum Juni immer größer wird:

Aenderung der Mitteltemperatur vom

	April zum Mai	Mai zum Juni
Cleve	4°0	3°5
Gütersloh	4,4	3,4
Berlin	4,9	4,0
Prag	5,0	4,4
Breslau	5,4	4,0
Posen	5,4	4,3
Krakau	5,5	4,4
Wien	5,5	3,3
Lemberg	6,8	4,3
Calw	6,8	4,0
Lugan	8,2	4,1
Kostrowa	10,2	4,5

In Folge dieser starken Erwärmung der Luft wird im Osten und Südosten Mitteleuropas die Luft stark aufgelockert und es erhält sich dort während des ganzen Sommers ein Gebiet niedrigen Luftdruckes. Dadurch wird nun das Einbrechen der kalten und feuchten Winde aus dem nordwestlichen Viertel verursacht, welcher meist plötzliche Vorgang eine beträchtliche Condensation von Wasserdämpfen zur Folge hat und den Anfang der Sommerregenzeit in Deutschland bezeichnet.

Was diese anlangt, so zeigt Hellmann, daß sowohl in der Regenhäufigkeit als in der Regenmenge ein doppeltes Maximum existirt, und zwar fällt das erste Maximum bei der Regenmenge auf den Anfang der zweiten Junihälfte, auf die Pentade der Kälterückfälle, bei der Regenfrequenz auf Anfang

Juli, während das zweite für beide in der Mitte des August eintritt. Das erste Maximum ist bei der Regenhäufigkeit das intensivere, bei der Regenmenge das schwächere. Den Untersuchungen von Bezold's [1]) zufolge zeigen die Sommergewitter in Mitteleuropa gleichfalls ein doppeltes Maximum der Häufigkeit, das erste in der ersten Junihälfte, das zweite intensivere Ende Juli, und nach Prettner befolgen auch die Hagelfälle in Kärnthen, sowie nach Fournet die im Rhonethale eine solche zweifache Periodicität.

Das getrennte Auftreten des ersten Maximums der Regenmenge und Frequenz sucht Hellmann auf folgende Weise zu erklären.

Wenn bei Beginn der Wärmedepression zum ersten Male der feuchtkalte Nordwest in die überhitzte Luft des Continentes hereinbricht, muß natürlich der Condensationsproceß ein viel mächtigerer sein, als an den darauf folgenden Tagen, wo es sich zum Regnen „einrichtet," wie das Volk treffend zu sagen pflegt. Darum kann das erste Maximum der Regenfrequenz nicht mit dem der Regenquantität zusammenfallen. Ersteres trifft nach den obigen Ermittelungen auf Ende Juni, und das zeigt an, daß es zum Theil dem secundären Kälterückfalle zur selben Zeit seine Entstehung verdankt. Die Luft ist dann wasserdampfärmer, der Niederschlag kann nicht mehr so bedeutend sein; gleichwohl werden die Tage, an denen es auch nur äußerst wenig geregnet hat, als Regentage notirt. Wir müssen daraus schließen, daß etwas andere Verhältnisse sich ergeben würden, wenn nicht der Regen nach Tagen, sondern nach seiner Dauer in Stunden bekannt wäre. Ohne Zweifel würde dann das Maximum der Regenhäufigkeit näher an das der Regenmenge heranrücken.

An diese Vorgänge schließt Hellmann sodann die Erklärung des doppelten Maximums der Gewitterfrequenz im Sommer. Zwar will von Bezold dasselbe auf eine andere Ursache zurückführen; er glaubt nämlich, daß diese doppelte Periodicität in Verbindung stehe mit der analogen der mediterranischen Subtropenzone im Frühling und Herbst und überhaupt nur ein Nachklang des zweifachen Wärmemaximums der Aequatorzone sei. Hellmann kann aber nicht recht einsehen, „wie das

---

[1]) Abh. der Bayer'schen Akad., math.-phys. Classe. Juli 1875.



doppelte Maximum der Luftwärme am Aequator das der Gewitter in Mitteleuropa, Phänomene bewegter Natur, veranlassen kann." Als wahre Ursache der zahlreichen Gewitter in der zweiten Junihälfte betrachtet er vielmehr „das Hereinbrechen der Nordwestwinde in die aufgelockerte Luft des europäischen Continentes." Gerade zur Zeit der Kälterückfälle kommen die meisten Gewitter aus NW., wie dies Hellmann sehr schön im letzten gewitterreichen Sommer (1876) in Berlin beobachtet hat, „wo Ende Juni die Gewitter meist am NW.-Horizonte heraufkamen, wenige elektrische Entladungen abgaben und schnell über den Horizont nach SO. hinwegzogen: alles Kennzeichen des Gewitters, welches beim Aufeinandertreffen ungleichwarmer Winde entsteht und die Form unserer Wintergewitter ist." In den Bezold'schen Nachweisen tritt auch das erste Maximum am entscheidendsten in der Rubrik „zündender Blitz" hervor; es ist aber bekannt, daß die Gewitter der oben beschriebenen Art durch ihre Verwüstungen am verderblichsten werden, wie die kolossalen Verheerungen bezeugen, welche manche Wintergewitter desselben Ursprunges anrichten, die, an der Nordseeküste beginnend bis tief nach Ungarn ziehen und in den meisten Ortschaften, die sie auf ihrem schnellen Laufe berühren, zündende Blitze abgeben. Auch der Umstand, daß nach Bezold das erste Maximum der Gewitterhäufigkeit in Rußland nur äußerst schwach, am Ural gar nicht mehr auftritt, spricht für die Hellmann'sche Ansicht.

Das zweite, intensivere Maximum der Gewitterfrequenz, Ende Juli, erklärt sich leicht aus dem gleichzeitigen Regenmaximum in Mitteleuropa; diese Gewitter verdanken aufsteigenden Luftströmen ihre Entstehung. Solche Ströme kommen aber auch in Betracht bei Erklärung des zweiten Maximums der Regenhäufigkeit und Regenmenge.

Während nämlich vom Mai bis Juli die Südwestwinde stark zurücktreten, beginnt Ende Juli und Anfang August, wenn die Wärmeunterschiede und damit auch die Gegensätze des Luftdruckes im NW. und SW. von Europa sich etwas ausgeglichen haben, die Luft wieder mächtiger aus dem südlichen Quadranten zu strömen; der wasserreiche Südweststrom kommt nun häufiger auf Deutschlands Boden herab, und durch sein Zusammentreffen mit Luftströmen aus dem nördlichen Quadranten und solchen in localer aufsteigender Bewegung werden zahlreiche Condensationen

seines Wasserdampfes veranlaßt. „So entsteht das zweite Maximum, welches bei der Regenmenge das intensivere sein muß, da die Quelle jener Luftströmungen, der tropische Hitzgürtel, an Wasserdampf reicher ist als der nordatlantische Ocean.“

Täglicher Gang der Temperatur. Theoretische Untersuchungen über die Temperaturverhältnisse der Luft in den unteren Schichten sind schon von Mairan (Histoire de l'Acad. des sc. Année 1719, 1721, 1725), Leonh. Euler (Comment. Acad. Petrop. ad annum 1739) und Aepinus (Cogitationes de distributione caloris per tellurem. 1771) ausgeführt worden; einen wesentlichen Fortschritt bezeichnen aber die Arbeiten von Lambert (Pyrometrie. 1779), der zuerst die Strahlung des Bodens in die Rechnung einführte. Mit Heranziehung eines erfahrungsmäßigen Hilfssatzes über die Zeit des Temperaturmaximums in der täglichen und jährlichen Periode bestimmte er den Gang der Erwärmung der Luft für verschiedene Tageslängen. Für die nächtliche Abkühlung fand er das Gesetz, daß die bei Sonnenuntergang noch rückständige Wärme während der Nacht abnimmt wie die Ordinaten einer logarithmischen Linie, deren Subtangente der Einheit gleich ist und deren Abscissen die Stunden sind. Aehnliche Untersuchungen sind später von Tralles, Ed. Schmidt (Lehrb. d. math.- u. phys. Geographie. Theil II. 1830) und Lamont (Abh. d. math. phys. Classe d. bayr. Akad. Bd. 3) durchgeführt worden. Auch in neuerer Zeit sind wieder einige, an diese älteren Arbeiten anknüpfende Untersuchungen veröffentlicht worden.

A. Weilenmann[1]) sucht mit Benutzung einer 7 jährigen Reihe von Temperaturwerthen, die in Bern an den Registrirapparaten gewonnen wurden, die theoretischen Untersuchungen Lamont's mit den Beobachtungen zu vergleichen, insbesondere, was die Nachttemperaturen anlangt, und sodann den Einfluß der Bewölkung in Betracht zu ziehen. Aus der graphischen Darstellung der mittleren stündlichen Temperaturen, berechnet aus den Beobachtungen von 1866 bis einschließlich 1872, ersieht man zunächst, daß, mit Ausnahme der Wintermonate, die Temperatur der Luft in dem Nachtstunden bis unmittelbar vor Sonnenaufgang abnimmt. Im Winter zeigt sich das Maxi-

[1]) Ueber den täglichen Gang der Temperatur in Bern. 1875.

mum schon eine Stunde vorher, was einestheils der starken Bewölkung, die alle Wärme wieder zurückwirft, andererseits dem Umstande zuzuschreiben sein mag, daß die Dämmerung um diese Zeit sehr lange dauert; denn wenn Sonnenlicht durch die Dämmerungsreflexion zur Erde gelangen kann, so wird dies auch von den Wärmestrahlen anzunehmen sein. Im Sommer, wo die Dämmerung kürzer ist, ist auch dieser Einfluß geringer. Die Geschwindigkeit der Temperaturabnahme der Luft während der Nacht findet Weilenmann proportional derjenigen des Erdbodens. Er bestimmt sodann das Wärmeabsorptionsvermögen der Luft gegen die Erde und findet dafür den Werth $h = 0{,}392$. Mit Benutzung einer Anzahl von Stationen, die eine längere Reihe stündlicher Beobachtungen aufzuweisen haben (Hobartown, Batavia, Prag, Petersburg, Toronto, Genf, St. Bernhard), findet er, daß dieser Werth für die verschiedensten Gegenden und Jahreszeiten wesentlich constant ist und im Mittel 0,375 beträgt.

Aehnliche Untersuchungen hat auch Dr. G. Hellmann [1]) veröffentlicht. Derselbe kommt indessen zu dem Ergebnisse, daß die wirklichen Wärmeänderungen keineswegs genau durch eine logarithmische Linie dargestellt werden, vielmehr dieses Gesetz durch die oben schon erwähnte Wärmedämmerung beträchtlich beeinträchtigt wird. Auch findet er, daß die Größe h nicht constant, sondern beträchtlichen Schwankungen unterworfen ist. Aus den Beobachtungen von Bern, Prag, Petersburg, Toronto leitet er als Mittelwerthe von h ab:

Winter	0,31	Sommer	0,45
Frühling	0,37	Herbst	0,34.

Die schnellste Abnahme der Temperatur findet im Winter etwas früher, im Sommer etwas später nach Sonnenuntergang statt, was Hellmann dem Gange der Bewölkung zuschreibt. Das tägliche Temperaturmaximum zeigt vom Winter zum Sommer eine deutliche Verspätung, so daß die Zwischenzeit vom Mittag bis zum Eintritt dieses Maximums ungefähr der Tageslänge proportional ist. Im Mittel aus den Beobachtungen von Crefeld, Göttingen, Mühlhausen, Halle, Berlin, Zechen beträgt diese Zwischenzeit im

[1]) Die täglichen Veränderungen der Temperatur der Atmosphäre in Norddeutschland. Berlin 1875.

Dec.	1 St.	32 Min.		Juni	2 St.	47 Min.	
Jan.	1 „	40 „		Juli	2 „	38 „	
Febr.	1 „	48 „		Aug.	2 „	30 „	
März	2 „	5 „		Sept.	2 „	21 „	
April	2 „	22 „		Oct.	1 „	46 „	
Mai	2 „	39 „		Nov.	1 „	20 „	

Das tägliche Temperaturminimum tritt im Durchschnitt der genannten Stationen vor Sonnenaufgang ein im

Dec.	1,5 St.	Juni	0,9 St.
Jan.	1,4 „	Juli	0,8 „
Febr.	1,7 „	Aug.	1,0 „
März	1,5 „	Sept.	1,5 „
April	0,7 „	Oct.	1,8 „
Mai	0,8 „	Nov.	1,6 „

Was nun den Einfluß der Bewölkung auf die Lufttemperatur anlangt, so findet Weilenmann die Temperatur am Morgen durchschnittlich um 5 bis 6° höher bei ganz bedecktem, als bei ganz klarem Himmel. Dieser Unterschied ist am größten in den Frühlingsmonaten, am geringsten in den Sommermonaten, was sich daraus erklärt, daß im Frühling die Wolken tiefer liegen als im Sommer und daß auch die trockne Frühlingsluft die meiste Wärme durchläßt.

Lamont hat den Erfahrungssatz ausgesprochen, daß der Quotient aus der täglichen Amplitude der Temperaturschwankungen und der Tageslänge constant, mit andern Worten, daß diese Amplitude der Tageslänge proportional sei; als Mittel für diesen Quotienten fand er 0,51. Weilenmann findet nun für Bern folgende Werthe, wobei die Tageslänge jedesmal für den 15. des Monats gerechnet ist:

	Amplitude α	Tageslänge τ	$\frac{\alpha}{\tau}$		Amplitude α	Tageslänge τ	$\frac{\alpha}{\tau}$
Dec.	3°44	8,42 St.	0,41	Juni	8,77	15,93	0,55
Jan.	4,24	8,85 „	0,48	Juli	9,40	15,55	0,60
Febr.	6,73	10,27 „	0,65	Aug.	8,43	14,24	0,58
März	5,72	11,75 „	0,49	Sept.	9,25	12,63	0,73
April	8,56	13,67 „	0,62	Oct.	5,54	10,85	0,51
Mai	9,18	15,12 „	0,61	Nov.	4,55	9,30	0,49.

Als Mittelwerth des fraglichen Quotienten folgt hieraus 0,56. Diese Zahl stimmt allerdings mit der von Lamont gefundenen ziemlich überein, nur ist sie im Laufe des Jahres beträchtlichen Schwankungen unterworfen. Es zeigt nun Weilenmann, daß dieselben conform gehen mit der Bewölkung, so daß man genöthigt ist, sie auf Rechnung der letzteren zu setzen. Man muß bei stärkerer Bewölkung eine geringere Amplitude und daher auch einen kleineren Quotienten erwarten, so daß das Product aus dem Werthe des Quotienten und der numerisch ausgedrückten Bewölkung β wahrscheinlich nahezu constant ist. Diese Vermuthung bestätigt sich auch in der That. Werden nämlich zwischen dem völlig klaren Himmel $= 0,0$ und dem vollständig bewölkten $= 1,0$ noch die einzelnen Zehntel unterschieden, so ergeben sich nachstehende Mittelwerthe der Bewölkung β und des Productes $\beta . \frac{\alpha}{\tau}$ für Bern:

	β	$\beta . \frac{\alpha}{\tau}$		β	$\beta . \frac{\alpha}{\tau}$
Dec.	0,807	0,33	Juni	0,597	0,33
Jan.	0,749	0,36	Juli	0,549	0,33
Febr.	0,643	0,42	Aug.	0,584	0,34
März	0,753	0,37	Sept.	0,511	0,37
April	0,641	0,40	Oct.	0,753	0,38
Mai	0,587	0,36	Nov.	0,791	0,39

Das Mittel aller zwölf Werthe dieses Productes ist 0,365, und von diesem weichen die einzelnen Monatswerthe nicht erheblich ab. „Natürlich kann dieses Gesetz nicht Gültigkeit beanspruchen bis zur Bewölkung 0,0, weil sonst die Amplitude unendlich groß würde. Dies beweist uns aber einfach nichts Anderes, als daß die reine Atmosphäre die Erde ebenfalls wie eine schützende Wolkendecke umgiebt, und ohne dieselbe die Erde einen ungeheuren täglichen Temperaturwechsel erleiden würde. Für klaren Himmel ist nahezu $\frac{\alpha}{\tau} = 1,01$. Setzt man also $\beta . \frac{\alpha}{\tau} = 0,365$, so würde sich ergeben $\beta = 0,36$, d. h. der reine Himmel schützt noch immer wie eine Wolkenschicht von der Stärke 0,36 gegen die zu starke tägliche Temperaturschwankung."

Auch Rikatscheff hat eine Arbeit über den Einfluß der Bewölkung auf die täglichen Temperaturschwankungen

nach Petersburger Beobachtungen von 1842—62 veröffentlicht. [1])

Derselbe denkt sich den täglichen Gang der Temperatur zusammengesetzt aus zwei Elementen, von denen das erste eine gleichmäßige innerhalb 24 Stunden vor sich gehende Zunahme (oder Abnahme) bildet und den jährlichen Gang der Temperatur während der 24 Stunden darstellt, während die von der täglichen Bewegung der Sonne herrührenden periodischen täglichen Schwankungen das zweite Element bilden.

Was nun die Aenderungen der Bewölkung anlangt, so so fand Rikatscheff, daß die Mittelzahlen der heitern und trüben Tage in den 20 Jahren einen regelmäßigen Gang zeigen. Das Minimum der heitern Tage tritt im December auf, das Maximum im Juli; entsprechend fällt das Maximum der bedeckten Tage auf den Winter, das Minimum auf den Sommer, doch nicht auf den Juli, sondern auf den August.

Die tabellarische Zusammenstellung der täglichen Schwankungen der Lufttemperatur läßt folgende Sätze erkennen:

Bei heiterem Himmel ist

1) die tägliche Zunahme der Temperatur im Sommer und die tägliche Abkühlung im Winter am häufigsten;

2) das Maximum der täglichen Zunahme 1° 9 fällt auf den Mai, das Maximum der täglichen Abkühlung 1° 9 auf den December;

3) die Tage, an denen der tägliche Zuwachs der Temperatur Null ist, fallen auf März und December, in den Zeiten der Aequinoctien erhält also bei heiterem Himmel die Erdoberfläche in Petersburg ebensoviel Wärme, als sie Nachts verliert.

Bei bewölktem Himmel ist die Aenderung der täglichen Temperaturzunahme nicht so regelmäßig mit den Jahreszeiten, wie bei heiterem Himmel, doch kann man folgende Regeln aufstellen:

1) die Temperatur nimmt im Sommer in 24 Stunden nicht nur nicht zu, sondern sie sinkt, während sie im Winter steigt. Es rührt dies daher, daß die Wolken größtentheils vom

---

[1]) Repertorium für Meteorologie 1875. — Naturforscher 1876, No. 6.

Ocean herkommen, dessen Temperatur im Winter höher, im Sommer niedriger ist, als die Temperatur des Continentes.

2) die größte tägliche Abkühlung 1°48 fällt auf den Juni, das Maximum der täglichen Erwärmung auf den December.

Addirt man zu dem hier besprochenen Element, der täglichen Zunahme der Temperatur, die sich gleichmäßig über die 24 Stunden vertheilt, die periodischen Oscillationen, so erhält man den wirklichen Gang der Temperatur. Es zeigt sich nun, daß

1) im Allgemeinen während des ganzen Jahres die Temperaturschwankungen an heitern Tagen viel beträchtlicher sind als an bedeckten und als im Durchschnitt aller Tage.

2) Im allgemeinen Mittel erreicht die tägliche Amplitude im Mai das Maximum von 7°; für die heitern Tage beträgt sie in diesem Monate 9°2, für die bedeckten 3°6.

3) Im Nov., Dec. und Januar sind bei bedecktem Himmel die täglichen Schwankungen kleiner als der tägliche Temperaturzuwachs; im Dec. beträgt der letztere 0°5, während die ersteren nur um 0°1 bis 0°2 sich vom Mittel entfernen. Die tägliche Amplitude beträgt im Dec. für alle Tage 0°9, für die heitern 2°9.

4) Das tägliche Temperaturmaximum tritt an heitern Tagen später ein als an bedeckten, und diese Verzögerung ist am bedeutendsten in den Monaten Mai bis August; an bedeckten Tagen tritt es in diesen Monaten im Mittel um 2½ Uhr Nachmittags ein, an heiteren 3 Stunden später.

5) Im Herbst und December hört an bedeckten Tagen gegen Abend die Temperatur auf zu sinken und im December scheint sie sogar von abends 8 bis früh 2 Uhr um etwa 0°1 zu steigen; doch kann bei der Kleinheit dieser Zahl für die Richtigkeit der Thatsache nicht eingestanden werden.

Das Monatsmittel der Temperatur schwankt für die heitern Tage zwischen — 21°65 im Januar und + 19°38 im Juli, für bedeckte Tage aber zwischen — 4°08 im Januar und 14°9 im August.

Noch beträchtlicher ist der Einfluß der Bewölkung auf den täglichen Gang der Temperatur tiefer im Binnenlande. Während die tägliche Amplitude in Petersburg für bewölkte Tage = 3°7 und 8°4 ist, beträgt sie in Nertschinsk 5°5 und 15°8.

Veränderlichkeit der Tagestemperatur. Es

ist bekannt, daß die unregelmäßigen, mehr oder minder sprungweisen Aenderungen der Temperatur besonders in ätiologischer Beziehung ein wichtiger klimatischer Factor sind. Gleichwohl sind dieselben bisher nicht numerisch bestimmt worden. Diese Lücke hat nun J. Hann auszufüllen gesucht.[1] Er schließt dabei die regelmäßigen Veränderungen in der täglichen und jährlichen Temperaturperiode von der Betrachtung aus und betrachtet nur diejenigen Wärmeunterschiede zweier auf einander folgenden Tage, welche keiner dieser Perioden angehören. „Um die Größe der Veränderlichkeit der Temperatur eines Ortes aufzusuchen, hat man ... nur nöthig, die Temperaturdifferenzen zu bilden zwischen je zwei kürzeren Zeiträumen, die innerhalb der täglichen oder jährlichen Periode liegen und von denselben den Betrag der periodischen oder normalen Aenderungen zu subtrahiren; der Rest ist das Maß der Störungen. Den schärfsten Ausdruck für diese Störungen würde man erhalten, wenn man für jeden Tag die Temperaturänderung von einer Stunde zur andern aufsuchen, die Summe dieser Differenzen bilden und von derselben die der normalen Aenderung abziehen würde. Dieses Verfahren auch nur für wenige Orte auf mehrjährige Beobachtungen anzuwenden, dürfte wohl kaum jemand den Muth haben, und bei der Seltenheit des hierzu erforderlichen Materials genügt es, nur die Differenz der Temperatur von einem Tage zum nächsten als Maß der Veränderlichkeit zu wählen."

Es hat nun Hann die Veränderlichkeit der Temperatur von einem Tage zum andern für 90 auf beiden Hemisphären vertheilte Orte ermittelt. Es ergiebt sich dabei, daß diese Größe von vielen Ursachen, auch ganz localen, abhängt. Sie erreicht ein Maximum im Innern von Nordamerika in einem Gebiete, welches die nördlichen innern Staaten der Union und den südlichen und mittlern Theil der Hudsonbailänder zu umschließen scheint. Ein zweites Maximum, von etwas geringerem Betrage, tritt in Westsibirien ein, nördlicher als das amerikanische. Von der Polhöhe hängt die Veränderlichkeit der Tagestemperatur nicht in einfacher Weise ab, denn sie nimmt sowohl in Amerika wie in Asien gegen den Pol hin wieder ab, während sie andererseits für die Orte des Seeklimas der südlichen Hemisphäre sehr

[1] Sitzungsber. der Wiener Akad. Math.-naturw. Klasse. II. Abth. Bd. 71, S. 571.

bedeutend ist. Mit der Höhe nimmt sie zu. An den Ostküsten tritt sie stärker auf, als an den Westküsten; auffallend gering ist sie in Sitka. Im Laufe des Jahres erreicht sie an den meisten Orten das Maximum im Winter, das Minimum im Spätsommer; in den der Subtropenzone angehörigen Orten der südlichen Hemisphäre fällt aber das Maximum auf Frühjahr und Sommer, das Minimum auf den Herbst. Im mittlern Europa fällt das Minimum auf den October; hier und anderwärts macht sich auch noch ein secundäres Minimum im Vorfrühlinge und ein zweites Maximum im Juni und Juli oder im Mai und Juni geltend. In Rußland und Westsibirien sind das (secundäre) April-Minimum und das Mai-Maximum besonders deutlich.

Entstehung der Kältecentren.[1]) Sehr oft beobachtet man, daß während einer Kälteperiode des Winters die Temperatur in einem größeren oder kleinern Umkreise sehr niedrig ist und von da nach allen Seiten hin zunimmt. In der Regel findet man mehrere solche „Kälte-Inseln“ innerhalb einer weit verbreiteten Temperatur-Erniedrigung. Trifft man solche Kälteinseln tief im Süden und nimmt die Temperatur auch nach Norden hin zu, so hat die Erscheinung wohl etwas befremdliches nnd es ist nicht zu verwundern, daß man etwas gewagte Hypothesen über ihre Entstehung aufgestellt hat. Dahin gehört denn auch nach Hann's Ansicht die neuerdings von Hildebrandsson, Loomis u. A. ausgesprochene Meinung, daß die Kälte direct aus der Höhe komme. Loomis glaubt, daß die für die Vereinigten Staaten so charakteristischen raschen Temperaturwechsel sich nur auf diese Weise erklären lassen.

Hann macht indessen darauf aufmerksam, daß diese Ansicht im Widerspruch steht zu den Ergebnissen der Beobachtungen über die verticale Temperaturvertheilung während der Kälteperioden und ebenso physikalischen Gesetzen widerspricht. Gerade während extremer Kälte unten in der Niederung findet man nämlich die Temperatur mit der Höhe häufig zunehmend und stets ist während solcher Temperaturdepressionen die Wärmeabnahme mit der Höhe auffallend langsam. Meist sind die „Kälte-Inseln“ local auf die tieferen Theile des Bodenreliefs beschränkt, und die kalte Luft folgt den Undulationen des Bodens. „Dieß und die großen

[1]) Zeitschr. des österreich. Gesellsch. f. Meteorologie. 1875, No. 13.

Temperatur-Unterschiede benachbarter Orte zu solchen Zeiten, sowie die auch von Loomis betonte Windstille und Heiterkeit des Himmels weisen unzweifelhaft darauf hin, daß diese Kälte-Inseln durch die Wärme-Ausstrahlung an der Erdoberfläche entstehen. Was uns die Isothermenkarte des Winters im Bilde des asiatischen Kältepoles mit hohem Luftdruck, Heiterkeit und Calmen in der Gegend von Jakutsk zeigt, das wiederholt sich im kleinern und kleinsten Maßstabe weit hinab in südliche Breiten, namentlich soweit der Schneefall reicht, während einer verbreiteten Temperaturdepression, die durch einen mächtigen, aus höheren Breiten stammenden Luftstrom eingeleitet und unterhalten wird."

Beim Aufsteigen kühlt die Luft sich ab und condensirt dabei ihren Wasserdampf. Die Wärmeabnahme mit steigender Höhe beträgt 1° C. für 100 Meter, wenn kein Wasserdampf condensirt wird. Umgekehrt muß hinabsinkende Luft sich für je 100 Meter um 1° erwärmen. Beim Föhn, wo wir wissen, daß die Temperatur an der Oberfläche aus der Höhe stammt, beobachtet man in der That auch eine Wärmeabnahme von 1° für je 100 Meter. „Wir müssen daher mit derselben Nothwendigkeit folgern, daß, wenn die Kälte innerhalb der Barometermaxima aus der Höhe stammt, die Wärmeabnahme während solcher Perioden 1° C. für 100 Meter betragen muß."

Nun ist schon oben daran erinnert worden, daß während der Kälteperioden die Wärmeabnahme mit der Höhe sehr langsam ist, ja daß häufig in der Höhe eine wärmere Luftschicht angetroffen wird. Zwischen den Kälteextremen auf hohen Berggipfeln und denen der Niederung ist ein kleinerer Unterschied als zwischen ihren mittleren Temperaturen. Auf dem St. Bernhard z. B. beträgt das absolute Minimum — 27° 2, in Genf, das 2070 Meter tiefer und unter dem mildernden Einflusse eines großen Sees liegt, betrug dasselbe — 23° 3; beide Minima wurden 1860 beobachtet. Während sonach der Unterschied der absoluten Minima nur etwa 4° beträgt, zeigen die mittleren Minima des Winters (im 18jährigen Durchschnitt) eine Differenz von 11° 2 (— 9° 2 in Genf, — 20° 4 auf dem St. Bernhard), und der Unterschied der Jahresmittel ist 13° 3.

Hann führt noch einige Beobachtungen über die verticale Temperaturvertheilung während der großen Kälteperioden des Winters 1874/5 im Osten der Ver. Staaten an, aus denen

sich eine Temperaturabnahme von nur 0° 4 C. für 100 M. Höhe ergiebt. Die Beobachtungen sind in Burlington (68 Meter), Portland (16 Meter) und auf dem dazwischen liegenden Mount Washington (1916 Meter Höhe) angestellt. Hann schließt aus ihnen „mit Evidenz, daß die Kälte nicht aus der Höhe stammt.“

Ganz im Einklange mit Hann's Ansichten ist eine Darstellung in der Monthly Weather Review des Signal Office vom Februar 1875: „Der Oberflächenstrom kalter Luft aus Britisch Amerika hat wie gewöhnlich stattgefunden in Verbindung mit einer Reihe von Areas hohen Luftdruckes, welche im Allgemeinen von Manitoba und Dacota südwärts verfolgt werden können. Der kalte Oberflächenstrom hat, wie in der Regel, sich südlich bis Texas erstreckt und zu „Northers“ an der Golfküste Veranlassung gegeben, während ein Strom kalter Luft sich gleichzeitig ostwärts wendete und die östlichen Territorien bedeckte. Die Einwärtsbewegung der oberen Wolken und der Abfluß der tiefern Luftschichten nach außen war wohl markirt. Die Wärmestrahlung während der Nächte und am frühen Morgen am 4., 6., 9.—10., 12.—13., 14.—15. erniedrigte die Temperatur an der Erdoberfläche hinlänglich, um in der Centralregion des Gebietes mit hohem Luftdrucke Temperaturdepressionen zu erzeugen, wie sie selten beobachtet werden, und welche dafür sorgen, daß der Monat Februar 1875 in der Erinnerung als einer der kältesten, je erlebten haften wird. Einige extreme Minima sind: Mt. Washington — 37°C, Pembina (Dacota) — 42°, Duluth — 37°, Ft. Garry — 37°, Wien (Wisconsin) — 40°1, Embarras (Minnesota)— 44°, Quecksilber gefroren am 9. und 12. u. s. w. Es ist ferner ganz allgemein nachweisbar, daß der Strom kalter Luft, der südöstlich über Dacota und Minnesota floß, beschränkt war auf die niedrigsten Theile des Landes, sodaß die mittlere Temperatur des Monats merklich niedriger war in den Flußthälern als in den umliegenden höheren Landestheilen.“

Hann erwähnt noch eine aus der Annahme von Loomis und Hildebrandsson folgende Consequenz, die von der Erfahrung nicht bestätigt wird. Die Wärmeabnahme mit der Höhe erfolgt nämlich im Sommer viel rascher als im Winter und man kann außerdem annehmen, daß in einer Höhe von etwa 10 Kilometer das ganze Jahr hindurch ungefähr dieselbe Temperatur herrscht. Stammte nun die Kälte aus der Höhe, „so müßte die Ver-

änderlichkeit der Temperatur von einem Tage zum andern und auch die mittlere Anomalie der Monat-Temperaturen im Sommer größer sein als im Winter, ja auch die thermische Windrose müßte im Sommer größere Temperaturdifferenzen aufweisen als im Winter. Das Umgekehrte ist aber thatsächlich der Fall, weil eben alle diese Phänomene von der horizontalen Wärmevertheilung abhängen, d. h. weil die Temperaturänderungen von horizontalen, nicht von verticalen Luftströmungen bedingt sind. Würde die kalte Luft der Höhen auf die Erdoberfläche herabstürzen können, ohne sich in dem hohen Maße von 1 °C. für 100 Meter zu erwärmen, dann wäre keine Region, auch innerhalb der Tropen, vor Frosttemperatur geschützt", weil die Temperatur in größerer Höhe wahrscheinlich durchweg dieselbe ist.

Wärmezunahme mit der Höhe in den Wintermonaten. Wenn in den ersten Wintermonaten extreme Kälte eintritt, so erfreuen sich nicht selten hoch gelegene Orte einer milderen Temperatur als die Niederungen, sei es weil die langsam zuströmende kalte Luft vorzugsweise die Niederungen anfüllt, oder weil die bei heiterem Himmel durch Ausstrahlung erkaltete Luft von den Gehängen abfließt und durch wärmere ersetzt wird, während jene sich im Thale ansammelt. Damit verwandt ist die Erscheinung, daß in vielen Thalbecken der Alpen auch die normale, aus dem Durchschnitt vieler Jahre ermittelte Wintertemperatur gelinder wird beim Aufsteigen von der untersten Thalsohle an den Gehängen hinauf. In Kärnthen findet diese Thatsache ihren Ausdruck in dem Sprüchworte: „Steigt man im Winter um einen Stock, wird man wärmer um einen Rock." Ganz ähnliche Erscheinungen zeigen sich auch in der Schweiz. Schon F. v. Tschudi spricht in seinem „Thierleben der Alpenwelt" von der wunderbaren Erscheinung, daß oft im December und Januar die höchsten Wälder und einzelne Bergtheile schneefrei sind, die Frühlingsgentianen daselbst blühen, Mücken tanzen und Eidechsen spielen, während unten im Thale am Rande des Baches die großen Tannenäste unter der Wucht des Schnees seufzen und das Bachbett in Eisspiegeln glänzt; daß die obere Bergregion klare Luft und herrlichen Sonnenschein hat, während die Thäler bis zu einer gewissen, oft genau abgegrenzten Höhe von einem compacten, bald ruhigen, bald wallenden Nebelmeer

überfluthet sind, aus dem wunderbar schön und klar die einzelnen Berggipfel und Rücken hervortauchen.

Mit diesen Phänomen haben sich auch schon verschiedene Meteorologen beschäftigt und insbesondere hat Dr. J. Hann [1]) eine Zusammenstellung der wichtigsten hierauf bezüglichen Daten veröffentlicht, auch eine Erklärung versucht. Hann giebt für die Wärme-Aenderung bei je 100 Meter Erhebung in Kärnthen folgende Zahlen.

zwischen	December		Januar		Februar	
	2—16	17—31	1—15	16—30	31—14	15—29
486 u. 786 Meter	+ 0°09	+ 0°41	+ 0°47	+ 0°57	+ 0°50	+ 0°20 C.
786 „ 1226 „	— 0,04	0,00	— 0,00	— 0,11	— 0,34	— 0,45
1226 „ 2035 „	— 0,17	— 0,02	— 0,18	— 0,28	— 0,47	— 0,48

„Von der untersten Thalstufe (1400 Fuß) nimmt also die Wärme während des ganzen Winters bis zur Mittellage von 2400 Fuß rasch zu, höher hinauf bleibt in der ersten Zeit des Winters die Mittelwärme fast constant bis zu etwa 3600 Fuß, wo die Temperatur nach oben wieder abnimmt, aber sehr langsam in der zweiten Hälfte des December, rasch im Ausgang des Winters und im Frühlinge."

Die Erklärung dieser Erscheinung sucht Hann in dem Umstande, daß das kärnthnerische Becken ziemlich von allen Seiten gegen Winde geschützt ist. Nach Prettner's Angabe ist in Klagenfurt die Luft „meist sehr ruhig und nimmt an den allgemeinen Bewegungen der Atmosphäre wenig Antheil. Ebenso sind auch die anderen Orte Kärnthens meist sogar noch mehr gegen die Winde geschützt als Klagenfurt." Unter diesen Umständen breitet sich nun im Winter über die unterste Thalsohle ein ruhiger kalter Luftsee aus, der genährt wird durch die von den Berghängen herabströmenden, durch Strahlung erkalteten und dichter gewordenen Luftmassen; die mittleren Thalhöhen genießen so eine höhere, nämlich die normale Wärme.

Aehnliche Verhältnisse mögen auch die gleiche Erscheinung im Hochthale des Engadin veranlassen.

In der Schweiz aber handelt es sich im Allgemeinen nicht um einzelne Thalbecken, die ihr eignes meteorologisches Regime haben. Die ganze Erscheinung ist viel ausgebreiteter, sie be-

[1]) Zeitschr. d. österr. Gesellsch. f. Meteorologie. V, S. 513.

herrscht zugleich die Ost- und Westalpen. Oft erhält sich auf die Dauer einer Woche und länger in großen Höhen eine warme Luftschicht, während die Niederungen unter der Herrschaft eines kalten Polarstromes stehen, der scheinbar auch noch die Bergspitzen beherrscht, aber ihnen nur laue Frühlingslüfte zu bringen scheint.

Gleichwohl spricht aber vieles dafür, daß auch hier „der Wärmeüberschuß der Höhen blos eine Folge ruhiger Luft bei nördlichen Winden ist, welche der bei dem heiteren Himmel durch die Wärmeausstrahlung stark erkalteten Luft gestattet, abwärts zu fließen und sich in den Niederungen anzusammeln.“ Die Erfahrung zeigt nämlich, daß diese Wärmezunahme am raschesten erfolgt bei den schwächsten Winden, und gerade nördliche und nordöstliche Winde mit hohem Barometerstande begünstigen die Calmen, während bei Süd- und Westwinden und niedrigem Barometerstande die Luft bis in die größten Höhen lebhaft bewegt ist. Es läßt indessen diese Erklärung einen Umstand außer Acht, nämlich die überraschend hohe, keineswegs blos normale Temperatur der Höhen, die auch nicht eine Folge der Insolation sein kann, da sie schon früh morgens sich geltend macht. So betrug von 21.—26. Dec. 1865 auf dem Rigi die Abweichung vom normalen Monatsmittel + 8°8, auf dem Chaumont vom 21. bis 27. Dec. + 4°9, und am 23. Dec. früh 7 Uhr erreichte der Rigi die normale Temperatur der letzten Maitage. „Da gewöhnlich vor und nach diesem Wärmeübermaß der Höhen der Südwest weht, so bleibt kaum etwas anderes übrig, als anzunehmen, diese ruhige warme Luftschicht gehöre einer verdrängten oder eintretenden südwestlichen Strömung an, welche von dem Nordwind gleichsam auf den Rücken genommen und vor ihm hergeschoben wird.“

Im Ganzen schließt sich Hann's Erklärung an die bei den Alpenbewohnern übliche Vorstellung an. Wenn im Spätherbst die Bewohner der Berghöfe zum froststarrenden Thale kommen und von der milden Luft ihrer Höhen erzählen, oder wenn man im Winter die Bäume auf dem kalten Thalboden von weißem eisigen Duftanhang überdeckt, dagegen an den angrenzenden Berglehnen die Nadelwälder mit dunklem Grün prangen sieht, heißt es ganz allgemein: der Südwind herrsche bereits in der Höhe, bestreiche und erwärme dort die Gehänge und werde nun

auch bald tiefer zum Thale kommen und der dort herrschenden Kälte ein Ende machen. Prof. Kerner, dem wir eine neue Untersuchung dieser Erscheinung verdanken [1]), giebt zwar zu, daß der letzte, vorhersagende Theil dieses Ausspruches regelmäßig zutreffe, und zwar weil in unseren Breiten immer früher oder später der Nord= und Ostwind von südlichen Luftströmungen abgelöst wird; er macht aber darauf aufmerksam, daß in den ersten Hälften der Perioden umgekehrter Wärmeabnahme Nichts von dem südlichen Luftstrome zu bemerken ist. Der Barometerstand ist immer sehr hoch, die Luft unbewegt, der Himmel wolkenlos; es fehlen die langgestreckten Cirri, die beim ersten Eintreffen südlicher Winde hoch über den höchsten Gipfeln der Alpen schweben und die beim weiteren Herabsinken der südlichen Strömung sich zu Nebelballen und Nebelbänken verdichten, die Gipfel und Rücken des Gebirges einhüllen.

Die letzte außergewöhnlich lange Periode umgekehrter Temperatur=Abnahme in den Alpen, vom 25. October bis 10 Nov. 1874, hat nun Kerner Gelegenheit gegeben, der wahren Ursache dieser Erscheinung nachzuforschen. Durch eine Besteigung des 2100 Meter hohen Unnutz am Achenthale, 2. Nov. 1874, stellte er zunächst fest, daß die wärmere Zone sowohl nach unten als nach oben durch eine kältere Region begrenzt ist, daß aber in verschiedenen Thälern der Alpen die Grenzen der wärmeren Luftschichten ein sehr verschiedenes Niveau einnehmen und daß die Lage der untern Grenze jedenfalls von der Höhenlage der Thalsohle abhängt. Im Innthale war die Erhöhung der Lufttemperatur schon 150 bis 200 Mtr. über der Thalsohle (700 M. überm Meere) wahrnehmbar; als aber die 950 M. überm Meere gelegene Sohle des Achenthales erreicht und die Wasserscheide passirt war, zeigte die Luft keine höhere, sondern eine durchschnittlich um 0°4 C. tiefere Temperatur, als über der Sohle des 350 M. tieferen Innthales in Innsbruck gleichzeitig notirt wurde. Erst beim Aufsteigen an den Gehängen an den Seiten des Achenthales machte sich wieder eine Zunahme der Temperatur geltend, und zwar betrug diese im Vergleich zur Sohle des Achenthales (950 M. Meereshöhe) in 1416 M. Meereshöhe + 2°2, in 1762 M. + 1°1, höher hinauf trat eine Abnahme

[1]) Zeitschr. der österr. Ges. f. Meteorologie X, S. 1.

der Temperatur ein, welche bei 1912 M. — 0°2, bei 2111 M. Höhe — 0°7 betrug. Schon 200 M. unter dem Gipfel des Unnutz war die Temperatur wieder tiefer als im Thalgrunde; die relativ warme Region erstreckte sich nur bis zu 1890 M. Höhe und hatte eine Höhenausdehnung von beiläufig 900 M.

Der Umstand, daß das Niveau der warmen Luftschicht sich nach der Höhe der Thalsohle richtet, spricht dafür, daß man es mit einer localen Erscheinung zu thun hat, „daß jedes Thal so zu sagen selbst der Kessel ist, in welchem die Erscheinung gebraut wird."

Eigenthümliche Luftströmungen, die Kerner beim Besteigen des Unnutz beobachtete, führten ihn auch auf eine Erklärung des Phänomens. Beim Aufsteigen an dem besonnten Gehänge des Berges begleitete ihn nämlich fortwährend ein aufsteigender warmer Luftstrom. Auf dem Gipfel herrschte, solange die Sonne hoch am Himmel stand, eine ganz schwach polare Strömung. Mit dem tieferen Sinken der Sonne wurde dieser Wind heftiger und nach Sonnenuntergang machte er den Aufenthalt auf dem Gipfel fast unerträglich. Die kalte Luft wehte nicht nur in horizontaler Richtung über den Gipfel von W. nach S.W., sondern kam auch die nördlichen und nordöstlichen Gehänge herauf, überfluthete den Gipfel und strömte auf der entgegengesetzten Seite der Tiefe zu. Als Kerner etwa 30 bis 40 M. über das nordöstliche Gehänge hinabgestiegen war, traf er auf Windstille und weiter unten auf einen abwärts fließenden Luftstrom. „Die Luft strömte nach Sonnenuntergang zu beiden Seiten des Berges dem Thale zu und nahe dem Gipfel lag die Stelle, an welcher sich der herabgezogene Polarstrom gleichsam in zwei Arme theilte, von welchen der eine direct zum Thale hinabgleitete, während der andere zunächst noch eine kurze Strecke über den Gipfel hinaufklimmen mußte, um dann von dort aus über das südseitige Gehänge hinabzusinken." Kerner vermuthet nun, daß die relativ hohe Lufttemperatur in der Mittelhöhe der Thalbecken dadurch entsteht, „daß die Luft beim Hinabgleiten über die Steilgehänge der Berge verdichtet und daher ihre Temperatur erhöht wird, und daß man also die hier in Frage kommende Erscheinung in ganz ähnlicher Weise erklären könne, wie von Hann die Erscheinung des Föhns erklärt worden ist." Vergl. dieses Jahrb. IV, S. 170.

Zur Prüfung dieser Theorie wurden am 5. Nov. 1874 im Innthale bei Innsbruck aller halben Stunden Beobachtungen des trockenen und feuchten Thermometers, der Bodentemperatur, der Richtung und Stärke des Windes angestellt. Aus den Ergebnissen dieser Beobachtungen zieht Kerner den Schluß, daß in der That die relativ hohe Temperatur der Luft in der Mittelhöhe der Alpenthäler sich erklärt durch eine eigenthümliche Luftcirculation. „Diese Luftcirculation wird zunächst durch die im Spätherbste und Winter bei niederem Sonnenstande auf die geneigten südlichen Steilgehänge sehr kräftig wirkende Insolation und dann durch die starke Ausstrahlung und Abkühlung der Thalsohle und der Bergkuppen eingeleitet. So lange die Ausstrahlung, der Wärmeverlust und die dadurch bedingte Verdichtung der Luft dauert, wirken sowohl die Thalsohle als auch die Kuppen und Rücken der Berge aspirirend. Die im Thalgrunde erkaltete und verdichtete Luft kann nicht abfließen und stagnirt daher über dem Boden des Thales; die über dem Gipfel erkaltete, verdichtete und specifisch schwerer gewordene Luft sinkt dagegen längs dem Gehänge der Berge gegen den aspirirenden Thalgrund hinab, wird dabei einem größeren Druck ausgesetzt und erhält dadurch eine relativ hohe Temperatur. Sie breitet sich dann über den im Thalgrunde stagnirenden kalten Luftsee aus, wird endlich über der Thalmitte langsam emporgehoben, dabei aufgelockert und erkaltet und oben von dem Polarstrom abgelenkt, um schließlich wieder von den Kuppen und Rücken aspirirt zu werden."

Kerner macht weiter darauf aufmerksam, daß im Spätherbst und Winter bei heiterem Himmel und mäßiger allgemeiner polarer Luftströmung jedes Thalbecken in seiner Mittelhöhe eine unten scharf abgegrenzte relativ warme Luftschicht hat, deren höchste Temperatur dicht über ihrer untern Grenze liegt; eine scharfe Begrenzung gegen die kalte Gipfelhöhe findet nicht statt.

Sind in einem System von Thälern die höheren Seitenthäler durch kurze Thalengen mit den tiefer liegenden Hauptthälern verbunden, wie es in den Alpen häufig der Fall ist, wo die Hauptthäler mehr oder weniger beckenförmig geschlossen sind und die Hochthäler gleich Stockwerken sich über die tieferen Becken aufbauen, so wird man mit zunehmender Höhe mehrmals abwechselnd in wärmere und kältere Regionen gelangen können. Am auffallendsten wird die Erscheinung, wenn das Thal sich von

West nach Ost erstreckt und ausgedehnte süd- und nordseitige Gehänge sich gegenüber stehen. Aber auch wo das Thal eine nordsüdliche Richtung behauptet, ist die Erscheinung nicht ausgeschlossen, wenn gleich weniger auffallend; das nach Westen sehende Gehänge übernimmt dann die Rolle des südlichen. Sehr deutlich zeigt sich die Erscheinung namentlich in solchen Perioden, in denen der Polarstrom die ganze Höhe der Luft eingenommen hat, weil dann in den Alpen die Bedingungen zu ihrer Entstehung — mäßige allgemeine Luftströmung über den Gipfeln, heiterer Himmel, kräftige Insolation und starke Ausstrahlung — gegeben sind. Sobald der Aequatorialstrom einfällt, verschwinden diese Bedingungen, es trägt daher auch der herrschende Südwind nichts bei zur Erhöhung der Lufttemperatur in der Mittelhöhe der Thalbecken über diejenige der Thalsohle.

Die Erscheinung tritt am häufigsten im Spätherbst und Winter auf, weil in dieser Jahreszeit in den Alpen Perioden mit heiterem Himmel am häufigsten eintreten; sie wird auch in dieser Jahreszeit besonders auffallend, weil die Nacht länger ist als der Tag und die relative Erhöhung der Lufttemperatur in der Mittelhöhe der Thalbecken in der Nacht größer ist als am Tage. In den Sommermonaten dagegen gehören wolkenlose Tage in den Alpen zu den Seltenheiten; auch sind die Nächte, in denen die Luft von den Höhen gegen den Thalgrund strömt, nur sehr kurz, und außerdem kühlt sich die Luft über dem im Laufe des Tages ausgiebig durchwärmten Thalboden in der kurzen Nacht nicht so stark ab, daß ihre Temperatur erheblich niedriger wäre als die der von den Gipfeln herabgeströmten und dabei um einige Grad erwärmten Luft.

Tiefe und Temperatur des Meeres. — Die Interessen der Schifffahrt haben schon frühzeitig Veranlassung gegeben, die Tiefe des Meeres in der Nähe wichtiger Küsten zu messen und die erhaltenen Tiefen in Karten einzutragen. Schon bei Lucas Johann Wagner, 1586, treffen wir, wie Peschel in seiner „Geschichte der Erdkunde“ angiebt, Tiefenkarten für die Nordsee, den Aermelcanal und die britischen Gewässer, freilich beschränkt auf mäßige Uferabstände. Aber noch bis in die neueste Zeit beschränkten sich diese Untersuchungen fast ausschließlich auf europäische Gewässer und waren wenig zahlreich, so daß Humboldt mit Recht in seinem „Kosmos“ sagen konnte: „die Tiefen des

Oceanes und des Luftmeeres sind uns beide unbekannt." Noch im Jahre 1838 war keine größere oceanische Tiefe als 1200 Faden bekannt[1]). Auch war das damals übliche Verfahren bei Lothungen für große Tiefen nicht mehr zuverlässig. Man bediente sich nämlich des einfachen Senkbleis, eines Gewichtes, das an einer eingetheilten Leine hängt; daß der Boden von dem niedersinkenden Gewicht erreicht ist, bemerkt man theils an dem Rucke beim Auftreffen, theils daran, daß die Lothleine sich nicht mehr abwickelt. Aber bei bedeutenden Tiefen ist jener Ruck in den obern Theilen der Leine nicht mehr wahrzunehmen, auch genügt das eigene Gewicht der Leine, die Abwickelung zu bewirken, und außerdem können unterseeische Strömungen dieselbe wesentlich beeinflussen. In Folge dessen gaben denn auch Sondirungen von James Roß auf seiner 1839—1843 ausgeführten antarktischen Reise, von Dupetit-Thouars u. A. zum Theil ganz enorme Tiefen, die durch neuere Beobachtungen nicht verificirt werden konnten; so wollte z. B. Roß am 3. Juni 1843 im Atlantischen Ocean unter 15° 3′ südl. Br. und 23° 4′ westl. L. v. Greenwich mit 4600 Faden (8410 Meter) noch keinen Grund gefunden haben.

Einen neuen Aufschwung ertheilte Maury der Tiefsee-Forschung, wesentlich unterstützt von dem praktischen Bedürfnisse der Kenntniß der Tiefe und Beschaffenheit des Meeresgrundes behufs Legung von submarinen Telegraphenkabeln. Einer von Maury's Gehilfen, J. M. Brooke, erfand auch einen brauchbaren Sondirungsapparat, bestehend aus einem an der Leine befestigten Stabe, der am untern Ende eine mit Fettsubstanz ausgestrichene Höhlung hat, um beim Aufstoßen Proben des Bodens aufzunehmen. Mittels einer an ihm aufgehängten durchbohrten Kanonenkugel, durch welche er gesteckt ist, wird der Stab in die Tiefe hinabgezogen; sobald er aber unten auftrifft, löst die Kugel sich von ihm ab, indem sie sich aus ein Paar Häkchen, an denen sie aufgehängt ist, auslöst, und bleibt am Boden liegen. Dieser Apparat ist mehrfach verbessert worden; so bediente sich Lieutenant Dayman bei den im Jahre 1857 mit dem Dampfer „Cyklops" zwischen Irland und Neufundland, auf dem sogenannten „Telegraphen-Plateau" vorgenommenen Sondirungen der Massey'schen Patent-Sondirungs-

[1]) Ein Faden engl. = 6 Fuß engl. = 1,828 Meter; 1014 Faden = 1 Seemeile.

Maschine, bei welcher die Kugel durch ein längliches Bleigewicht ersetzt, die Aufhängung, sowie auch die Klappe zum Heraufbringen von Proben des Meeresgrundes zweckmäßig modificirt war. Bei den neuesten, weiterhin näher zu erwähnenden Lothungen bediente man sich meist des sogenannten „Hydra-Sinkers“ (Fig. 11), der zuerst auf dem englischen Schiffe „Hydra“ bei der Legung des Kabels im Arabischen Meer in Anwendung kam. Derselbe besteht aus dem Peilstocke, einer Messingröhre von 1 1/3 Zoll Durchmesser und 42 Zoll Länge, die am untern Ende ein Schmetterlings- (Klappen-) Ventil, oben aber eine bewegliche Feder trägt; dieselbe dient zur Auslösung des am Peilstocke aufgehängten cylinderförmigen Gewichtes beim Auftreffen auf den Meeresgrund und ist deshalb so angeordnet, daß sie gegen den Kopf eines kleinen am obern Theile des Peilstockes sitzenden Zapfens drückt, so lange letzterer kein Gewicht zu tragen hat. Bei den Lothungen des englischen Schiffes „Challenger“ wurde auch noch ein anderer von Commodore Bailey verbesserter Apparat angewandt, bei welchem der Peilstock 3 Zoll Durchmesser und ungefähr 48 Zoll Länge hat, daher auch größere Proben des Meeresgrundes heraufbringen kann; auch ist die Aufhängung des Gewichtes eine andere, die richtige Loslösung besser verbürgende. Es ist nämlich die Biegung des Drahtes, welcher das Gewicht trägt, über einen beweglichen Aufhänger gelegt, der über einen kegelförmigen Zapfen fällt, und dadurch das Gewicht loslöst, sobald dasselbe auf den Boden trifft. Die Leine wird zur Vermeidung der Reibung mit einem Gemenge von Walrath und Oel eingeschmiert, wodurch die Geschwindigkeit des Hinabgleitens um 17—20 Proc. erhöht wird, oder man wendet auch statt derselben Pianosaiten-Draht an. Da durch Loslösung des Sinkers die Spannung der Leine oder des Drahtes plötzlich geändert wird, so läßt sich der Moment des Loslösens durch ein eingeschaltetes Dynamometer finden, wie dies bei den von Sir William Thomson

Fig. 11.



im Jahre 1872 angegebenen, seitdem viel benutzten Apparate geschieht, welcher zugleich die Länge des abgewickelten Drahtes mißt.

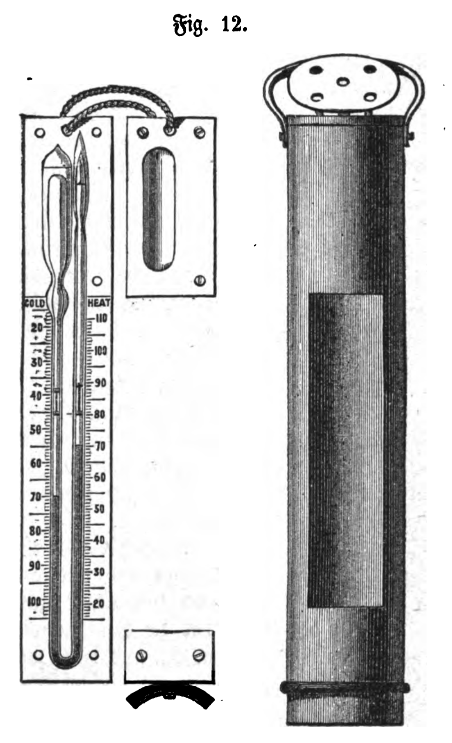
Die Zuverlässigkeit der Lothungen wird noch erhöht durch die Beobachtung der Zeiten, welche je 100 Faden der Lothleine zum Abwickeln brauchen. Durch den Widerstand des Wassers gegen das sinkende Gewicht wird nämlich die Geschwindigkeit des an der Leine befestigten Gewichtes, des „Sinkers", in gesetzmäßiger Weise verzögert. Sobald das Gewicht den Boden berührt, hört diese Wirkung auf, und wenn die Leine fernerhin, sei es in Folge von Strömungen oder durch ihr eigenes Gewicht sich abwickelt, so wird das Gesetz ein anderes. Indem man also die zur Abwickelung von je 100 Faden erforderliche Zeit beobachtet, kann man ziemlich sicher den Moment des Auftreffens des Sinkers am Boden finden.

Zur Ausführung von Lothungen in tiefem Wasser ist ferner ein Dampfer nothwendig, da ein Segelschiff, auch beim ruhigsten Wetter, durch die Dünung oder Oberflächenströmung immer ein beträchtliches Stück von der Stelle fortgetrieben wird, wo man das Loth fallen ließ. Der Fehler, der auf diese Weise durch die schiefe Lage der Leine entsteht, ist aber sehr beträchtlich, da das Hinabsenken des Lothapparates ziemlich viel Zeit erfordert. So brauchte z. B. bei einer Lothung das „Challenger" 80 Seemeilen nördlich von der westindischen Insel St. Thomas, 24. März 1873, das 3 Centner schwere Gewicht 1 St. 12 Min., um in 3850 bis 3900 Faden Tiefe den Boden zu erreichen, und zum Heraufwinden der Leine waren 2 Stunden erforderlich. Hierdurch erhält man zugleich eine Vorstellung davon, welche Arbeit jede einzelne Lothung verursacht.

Ueber dem Peilstock wird an der Leine eine passend eingerichtete Wasserschöpfflasche aufgehängt, die sich öffnet, wenn sie den Boden berührt und die Spannung der Leine geringer wird; darüber wird das Tiefseethermometer angebracht. Die Thermometer, welche man gegenwärtig zur Bestimmung der Temperatur des Meeres am Boden oder in beliebigen Tiefen anwendet, sind selbstregistrirende Maximum- und Minimum-Thermometer von Miller und Casella (Fig. 12), welche einem bedeutenden Drucke widerstehen, ohne daß ihre Capacität geändert und damit ihre Angabe beeinflußt wird. Sie bestehen aus einer gebogenen Röhre mit einer Erweiterung an jedem Ende, von denen

eine mit Kreosot gefüllt ist. Indem nun das sich ausdehnende oder zusammenziehende Kreosot eine in der Röhre angebrachte kleine Quantität Quecksilber verschiebt, wird die Temperaturänderung sichtbar gemacht. In jedem Schenkel der Röhre ist über dem Quecksilber ein kleiner Metallindex angebracht, an welchem ein Haar befestigt ist, das gegen die Röhrenwandung drückt und den Index an seiner Stelle festhält bis zur Ablesung. Damit der Druck des Wassers nicht auf die Erweiterungen der Röhre wirkt, sind dieselben mit Glashüllen umgeben und der Zwischenraum enthält ausgekochten Weingeist. Der äußere Druck wirkt jetzt nur auf den Weingeistdampf und drückt denselben zusammen. Mittels hydraulischen Druckes sind die Thermometer bis zu 2 bis 3 Tons (à 20 Centner) auf den Quadratzoll geprüft, und man hält sie bis zu 3000 Faden Tiefe für zuverlässig.

Fig. 12.



Den Sondirungen auf der Telegraphenlinie zwischen Irland und Neufundland 1857 folgten bald eine große Anzahl anderer. M'Clintock untersuchte 1860 mit dem „Bulldog" den Nordatlantischen Ocean zwischen den Faröer, Island, Grönland und

Labrador. Im Jahre 1861 rüsteten die Schweden eine Expedition unter Torell und Malmgren ins Nordmeer aus, der jüngere Sars untersuchte in der Mitte der sechsziger Jahre die Gewässer an der norwegischen Küste, auch die Fahrten ins Nordmeer wurden wiederholt und besonders die von Nordenskiöld in der Gegend von Spitzbergen ausgeführten Arbeiten waren sehr erfolgreich. Neben den Untersuchungen der Franzosen und Nordamerikaner sind ferner zu erwähnen die Forschungsreisen, welche Carpenter, Gwynn Jeffreys und Wyville Thomson in den Jahren 1868—70 in den Gewässern nördlich von Schottland, im Westen und Süden von Irland, sowie längs der französischen, spanischen und portugiesischen Küste bis Gibraltar und dann im Mittelmeer bis Malta unternahmen.[1])

Alle diese und noch andere, nicht mit aufgeführte Forschungen haben über die Tiefe und Temperaturverhältnisse des Meeres, namentlich aber das organische Leben in demselben neue, zum großen Theil ganz unerwartete Aufschlüsse gebracht. Insbesondere zeigten sich die größeren Tiefen, die man bis dahin für völlig azoisch gehalten hatte, von einer reichen, mannigfaltigen Thierwelt belebt. Indessen beschränkten sich die meisten dieser Forschungen auf den Atlantischen Ocean. Die ersten zuverlässigen und hinlänglich zahlreichen Lothungen im Stillen Ocean verdanken wir den Nordamerikanern. Um die nöthigen Vorarbeiten für Legung eines Telegraphenkabels zwischen San Francisco und Japan vorzunehmen, fuhr der Ver. St. Dampfer „Tuscarora" unter dem Befehle von George F. Belknap im Sept. 1873 von San Francisco aus auf dem größten Kreise zwischen Cap Flattery und Jokohama, mußte aber wegen Kohlenmangel in der Nähe der zu den Fuchsinseln gehörigen Insel Unalaschka in 53° 58′ n. Br. und 153° wstl. L. umkehren. Nachdem der Rest des Jahres zur Erforschung des Meeres in der Nähe der Küste von Cap Flattery bis San Diego verwendet worden, verließ die „Tuscarora" am 6. Jan. 1874 San Diego, um eine südliche Linie von Californien über die Sandwichinseln nach Japan zu untersuchen. Im Sommer 1874 wurde dann

[1]) Eine übersichtliche Darstellung dieser älteren Tiefseeforschungen und ihrer Resultate hat u. a. Karl Müller in zwei Artikeln der Zeitschrift „Unsere Zeit", 8. Jahrg. (1872), 1. Hälfte, S. 400 u. 550 gegeben.

von Japan aus die im vorigen Jahre unterbrochene Sondirung auf dem größten Kreise zwischen Jokohama und San Francisco wieder aufgenommen; es wurden aber im Osten der japanischen Inseln und der Kurilen so enorme Tiefen gefunden, daß sich diese Linie als ungeeignet zur Kabellegung erwies. Auch auf einer andern Linie, auf dem größten Kreise zwischen Point Comoto und Cap Flattery ergaben sich zu große Tiefen. Es wurde hierauf eine Linie untersucht, die den Kurilen entlang bis Cap Lopatka lief, dann das Bering-Meer kreuzte und längs der Aleuten Amerika erreichte. Am 2. Sept. lief das Schiff wieder im Hafen von San Francisco ein. Im Nov. desselben Jahres unternahm die „Tuscarora" unter Capitän Erben eine zweite Sondirungsfahrt zwischen San Francisco und Honolulu, und eine dritte Fahrt im südlichen Theile des Großen Oceanes zwischen Honolulu und Australien wurde unter Leitung des Commander J. N. Miller im Winter 1875—76 ausgeführt. Mit der Erreichung von Brisbane in Queensland, 9. Febr. 1876, waren diese Arbeiten vollendet. Im Ganzen beträgt die Zahl der von der „Tuscarora" im Stillen Ocean gelotheten Tiefen 652, wovon 545 auf die nördliche Hälfte fallen.[1])

Eine andere Forschungsreise, die uns über die Tiefenverhältnisse des großen Oceans Aufklärung gebracht hat, ist die der englischen Schrauben-Corvette „Challenger", die auf Antrag der Königlichen Gesellschaft in London eigens für die Zwecke einer Forschungsreise umgebaut worden war. Das Commando führte anfangs Cap. G. S. Nares, der schon 1869—70 die „Porcupine" befehligt hatte, auf der der östliche Theil des Atlantischen Oceans von den Faröer bis Gibraltar durchforscht worden war.

---

[1]) Die officiellen Berichte sind enthalten in Deep-sea soundings in the North Pacific Ocean, obtained by the U. S. S. Tuscarora, Comm. G. F. Belknap. U. S. Hydrographic Office. No. 54. Wash. 1874. — U. S. S. Tuscarora, Captain Erben, Commanding. Soundings between San Francisco, California and Honolulu, Hawaiian Islands. U. S. Hydrogr. Office. Wash. 1875. — Hydrographic Notice No. 14. Abstract of deep-sea soundings between Hawaiian and Fiji-Islands, via Phoenix Group. By U. S. S. Tuscarora, Commander I. N. Miller, Commanding. Wash. 1876. — Hydrographic Notice No 21. Abstract of deep-sea soundings between Kadaou, Fiji Group, and Brisbane, Australia, by U. S. S. Tuscarora, Commander I. N. Miller, Commanding. Wash. 1876.

Als wissenschaftlicher Chef begleitete die Expedition der Zoolog Sir Charles Wyville Thomson, dem als Vertreter der Hauptfächer noch die Naturforscher J. Murray, J. G. Buchanan, N. H. Moseley und N. von Willemoes-Suhm zur Seite standen. Am 21. Dec. 1872 fuhr der „Challenger“ von Portsmouth ab, kreuzte im folgenden Jahre viermal den Atlantischen Ocean, langte 28. October 1873 am Cap der guten Hoffnung an, drang dann nach den Kerguelen und in das antarktische Gebiet vor, ging durch den Südindischen Ocean und erreichte am 17. März 1874 Melbourne. Vom 1. April ging dann die Fahrt nach Sydney, Neuseeland, den Kermadek- und Fidschi-Inseln, durch den Archipel der Neuen Hebriden nach Sommerset, der nördlichsten Ansiedelung von Queensland, von da in nordwestlicher Richtung durch die Molukkensee nach Manila und Hongkong, wo das Schiff 16. Nov. ankam. An die Stelle des zur Leitung der englischen Polar-Expedition abgerufenen bisherigen Befehlshabers, Nares, trat nun Capitän Fr. T. Thomson. Am 6. Jan. 1875 verließ der „Challenger“ Hongkong und ging durch das Chinesische Meer, die Sulu- und Celebes-See nach der Humboldt-Bai an der Nordostküste von Neu-Guinea; da die beabsichtigte Vermessung bei der feindseligen Haltung der Bevölkerung sich nicht ausführen ließ, so ging das Schiff östlich nach den Admiralitätsinseln und von da 9. März nordwärts nach Japan, wo es 11. April in Jokohama anlangte. Vom 16. Juni an wurde die Reise in östlicher Richtung fortgesetzt bis zu 156° wstl. L., von wo der Cours südlich nach den Sandwich-Inseln eingeschlagen wurde; 27. Juli kam das Schiff in Honolulu an, fuhr vom 19. Aug. bis 18. Sept. nach den Freundschaftsinseln, die es 3. October verließ, um bis zum Wendekreis in südlicher, dann bis zum 40 Breitengrade in südöstlicher und hierauf in östlicher, zuletzt nordöstlicher Richtung der chilenischen Küste zuzusteuern und 19. Nov. Valparaiso zu erreichen. Von hier wurde 11. Dez. noch ein Vorstoß in den Stillen Ocean bis 41° s. Br. u. 90° westl. Länge unternommen, worauf das Schiff an der patagonischen Küste südwärts, dann durch die Magalhaens-Straße fuhr, zum fünften Mal den Atlantischen Ocean kreuzte und 24. Mai 1876 wieder in England ankam.[1])

---

[1]) Die officiellen Berichte sind enthalten in H. M. S. Challenger. Reports on ocean soundings and Temperature. (No. 1—7 Hydro-

Die Gesammtzahl aller Lothungen während diese Reise beträgt nahezu 400.

Endlich ist auch der Antheil der deutschen Marine an den Tiessee-Forschungen der neuesten Zeit zu erwähnen. Nachdem im Jahre 1871 in Kiel eine Commission zur Erforschung der deutschen Meere eingesetzt worden, regten die Resultate der Challenger-Expedition dazu an, die Corvette „Gazelle" unter Führung des Capitäns von Schleinitz, welche 1874 die astronomische Expedition zur Beobachtung des Venusdurchganges nach den Kerguelen brachte, auf einer Erdumseglung hydrographische Forschungen anstellen zu lassen. Das Schiff fuhr 21. Juli 1874 von Kiel ab, erreichte 26. Sept. die Capstadt, fuhr dann nach den Kerguelen, durchkreuzte zweimal den Südindischen Ocean, kam 14. Mai 1875 nach Timor, umfuhr dann Neu-Guinea auf der Nordseite, ging durch den Archipel von Neubritannien, bei den Salomons-Inseln vorüber, nach der Küste von Queensland und erreichte 23. Sept. Brisbane; von hier ging die Fahrt nach Auckland auf Neuseeland, wo die Corvette vom 29. Oct. bis 11. Nov. verweilte, worauf die Reise nach den Fidschi-Inseln, dann über die Tonga-Gruppe nach den Samoa-Inseln führte, die am 25. Dec. erreicht wurden. Von hier aus fuhr die „Gazelle" bis 44° s. Br. und 149° w. L. nach Südost, dann bis 103° w. L. zwischen 44° und 46° s. Br. nahezu dem Curse des „Challenger" parallel, ging durch die Magalhaensstraße, traf 16. Febr. 1876 bei Montevideo mit dem „Challenger" zusammen und lief 28. April 1876 wieder im Kieler Hafen ein.[1])

Was nun die Ergebnisse der Sondirungen anlangt so ist die größte Tiefe im Stillen Ocean, die bis jetzt gemessen worden ist, gleich 4655 Faden oder 8510 Meter, von der „Tus-

---

graphic Proceedings). Eine übersichtliche Darstellung der Reise hat W. Spry, der die Fahrt als Ingenieur mitgemacht, in dem Werke: Die Expedition des Challenger. Deutsch von H. von Wobeser (Leipzig 1877.) gegeben. Vgl. ferner die Berichte von Thomson in Nature Vol. VII u. f. und die Darstellung der Resultate in Petermanns Mittheilungen Jahrg. 1873 u. f.

[1]) Die Berichte des Capitän zur See Freih. v. Schleinitz finden sich in den von der kaiserlichen Admiralität herausgegebenen „Annalen der Hydrographie" (früher „Hydrographische Mittheilungen"), Jahrg. IV, Heft I, II, IV, VI, die im Laufe weniger Jahre zu dem bedeutendsten Organ für Meereskunde herangewachsen sind.

carora" dicht bei den Kurilen unter 44° 55′ nördl. Br. und 152° 26′ östl. L., am Rande der unter den Namen Kuro Siwo bekannten Meeresströmung, gefunden worden, während im Atlantischen Ocean nur die bereits erwähnte Tiefe von 3850 bis 3900 Faden = 7040 bis 7130 Meter und zwar 80 Meilen nördlich von St. Thomas, gelothet worden ist.

Eine bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit der großen Oceane besteht darin, daß die größeren Tiefen nicht in der Mitte der Meere, sondern in der Nähe der Küsten der Festländer und Inseln auftreten. So fällt im Nordatlantischen Ocean die tiefste gemessene Stelle dicht an die nördliche Seite der westindischen Inseln. Es ist dieses an dem „Challenger" gewonnene Resultat auch ganz in Uebereinstimmung mit den Messungen, welche Commodore John Irwin von der Marine der Ver. Staaten im Jahre 1870 ausführte. Längs einer Linie von Cuba bis St. Vincent und Barbados fand derselbe einen starken, jähen Abfall in die Tiefe, dicht an den Küsten; so wurden bei Cuba, 3 Seemeilen von Cap Grande, 1320 Faden gemessen, zwischen Cuba und Jamaika 1750 Faden, zwischen St. Thomas und Santa Cruz 2850 Faden &c. Auch an der Westseite Amerikas von Cap Horn bis hinauf zur Vancouver-Insel ist ein solcher steiler Abfall des Seebodens längs der Küste nachgewiesen worden, wie noch neuerdings die von den englischen Dampfer „Dacia" behufs einer Kabellegung zwischen Lima (Calao) und Valparaiso ausgeführten Lothungen bestätigt haben; ebenso ist es an der pacifischen Seite der japanesischen Inseln. Wie schon aus den angeführten Lothungen zwischen den westindischen Inseln hervorgeht, werden Inseln im Meere keineswegs immer durch flacheres Wasser in größerer Entfernung bemerklich.

Zur kürzeren Charakterisirung des unterseeischen Terrains in Großen Ocean hat Dr. A. Petermann[1]) die 13 tiefsten Stellen in demselben mit Namen bezeichnet, die den Schiffen, Befehlshabern, wissenschaftlichen Leitern &c der drei oben erwähnten Expeditionen entlehnt sind. Zu der Karte des Großen Oceans, die der Petermann'schen Arbeit beigegeben ist, sind 523 Lothungen der „Tuscarora", 133 vom „Challenger", 42 von der „Gazelle" benutzt worden und außerdem enthält diese Karte

---

[1]) Mittheilungen, 23. Bd. (1877), IV.

noch, „entweder durch Zahlennachweis oder durch Curven ausgedrückt, die Quintessenz von hundert andern Expeditionen und Millionen einzelner Lothungen", wobei indessen die Angaben für das hohe Meer faßt ausschließlich den drei genannten Expeditionen zu verdanken sind.

Die absolut größte und räumlich ausgedehnteste Tiefe hat den Namen Tuscarora-Tiefe erhalten; sie zieht sich in einem weiten Bogen vom Marshall-Archipel und den Marianen längs der japanischen, kurilischen und aleutischen Inselgruppen zwischen dem 38. und 55. Breitengrade gegen Nordamerika, die Hawaii-Inseln halb umkreisend, und hat eine durchschnittliche Tiefe von 3—4000 Faden, während die größte gelothete Tiefe 4655 F. beträgt.

Sehr ausgedehnt ist ferner die Belknap-Tiefe zwischen Hawaii und den Fanning-Inseln mit durchschnittlich 3000 F. und 3125 F. größter Tiefe, sowie die Miller-Tiefe, zwischen den Fanning-, Phönix-, Tokelau- und Manihiki-Inseln, durchschnittlich 3000 F. tief mit 3448 F. größter Tiefe.

Ferner sind zu erwähnen die Challenger-Tiefe zwischen den Marianen, Carolinen, Alligator-, Shoal- und Los Jardines-Inseln, begrenzt von der 3000 Faden-Tiefe mit 4575 F. größter Tiefe;

die Thomson-Tiefe zwischen Australien und Tasmanien einer- und Neuseeland anderseits,

und die Jeffreys-Tiefe südwestlich von Tasmania, beide von der 2000 Faden-Tiefe begrenzt und mit 2600 F. größter Tiefe.

Schmale Zungen bilden die Carpenter-Tiefe zwischen Neuguinea, Australien, Neucaledonien und den Loyalty-Inseln, den Neuen Hebriden und Salomon-Inseln (größte Tiefe 2650 F.) und die Gazellen-Tiefe zwischen Neu-Caledonien, Norfolk, Neu-Seeland und den Kermadek-Inseln (größte Tiefe 2270 F.), beide begrenzt von der 2000 Faden-Tiefe.

Aehnliche tiefe Becken oder Thalrinnen hat auch der Atlantische Ocean. Eines dieser Thäler, von ungefähr 500 Seemeilen Breite und 2500 Faden (4600 Meter) Tiefe, beginnt in der Nähe der Südwestküste Irlands und zieht sich längs der europäischen und afrikanischen Küste bis südlich von St. Helena hin. Ihm steht nördlich vom Aequator ein noch breiteres Thal

gegenüber, welches sich in weitem Bogen an der amerikanischen Küste hinzieht und im südlichen Theile, bei St. Thomas seine größte Tiefe erreicht. Aus diesem Thale erhebt sich ein steiler Berg auf eng begrenzter Basis, dessen Gipfel die Bermuda bilden. Zwischen beiden Thälern erhebt sich ein zuerst von dem Ver. Staaten Schiff „Dolphin“ entdeckter, von der Breite von Irland bis 25° n. Br. reichender, fast ebener, ungefähr 1400 Faden (2700 Meter) unter dem Meeresspiegel liegender Bergrücken, welcher nach dem Vorschlage des Staffcommanders vom „Challenger“, T. H. Tizard, den Namen „Dolphin-Rücken“ (Dolphin ridge) erhalten hat. Den nördlichsten Theil dieser Erhebung bildet das sogenannte „Telegraphen-Plateau“ eine schwach wellenförmige, im Durchschnitt 1900 Faden (3600 Meter) tiefe Fläche, die nahe an der Westküste von Irland beginnt und bis Neufundland reicht, wo sie von dem nördlichen Theile des westlichen Thales unterbrochen wird. Vergl. Jahrg. III dieses Jahrb. S. 174. In ähnlicher Weise, wie nördlich vom Aequator treffen wir auch im Südatlantischen Ocean zwei durch einen Bergrücken getrennte Thäler, von denen das östliche, nach Süden zu geschlossene bereits erwähnt wurde. Das andere Thal, welches auf der westlichen Seite, parallel zur Küste von Südamerika sich hinzieht, steht mit dem Antarktischen Meere in Verbindung. Capitän Nares wurde zuerst auf der Heimreise des „Challenger“ aufmerksam auf den eigenthümlichen Umstand, daß die Temperatur in der Tiefe auf der westlichen Hälfte des Südatlantischen Oceans beträchtlich geringer war, als auf der östlichen. Bei 15 Tiefmessungen zwischen Montevideo und Tristan da Cunha ergaben sich Tiefen von 1715 bis 2200 Faden mit Bodentemperaturen von 31° bis 31°5 Fahrenheit (— 0°5 bis — 0°3 C.), während die Bodentemperaturen auf der Ostseite 32°8 bis 34°7 F. (+ 0°4 bis + 1°5 C.) gefunden wurden. Da jene niedrige Bodentemperatur sich sonst nur in polaren Regionen findet, so vermuthet Cap. Nares einen Canal, der dem tropischen Atlantischen Ocean das kalte antarktische Wasser zuführt. Auf der Rückreise des „Challenger“ wurde dieser Canal, und zwar an der von Nares vermutheten Stelle, wirklich nachgewiesen. „Wir verließen die Falklands-Inseln am 6. Februar“, so berichtet Cap. Thomson aus Montevideo vom 15 Febr. 1876 „und fanden auf der Passage nach Montevideo unter 41°54′ s. Br. und 54°48

w. L. die Bodentemperatur von 31°3 (F. = — 0°4 C) in der Tiefe von 2425 Faden. Dies ist offenbar der Antarktische Strom, welcher (im Jahre 1873 vom „Challenger") zwischen den St. Pauls-Felsen, Fernando Noronha und der Küste von Südamerika gefunden wurde." Auf der Heimreise hatte man allerdings zwischen Bahia und Tristan da Cunha diesen Strom nicht bemerkt, was aber ohne Zweifel darin seinen Grund hatte, daß eines Falles von gelben Fieber halber das Schiff so rasch als möglich kälteres Wetter zu erreichen strebte und daher in der Nähe des Landes keine Tieflothungen vorgenommen wurden. Auf der Rückreise wurden nun von Cap. Thomson zwischen Montevideo und Tristan da Cunha 12 Lothungen ausgeführt, von denen acht, zwischen 36°9 s. Br. und 48° 22′ w. L. und 37°45′ s. Br. und 33° 0′ w. L. eine mittlere Bodentemperatur von 31°4 (F. = — 0°3 C.) und Tiefen von 2440 bis 2900 Faden ergaben. Zwischen diesem westlichen, einen Ausläufer des Antarktischen Meeresbeckens bildenden Thale und der südlichen Hälfte des östlichen Beckens zieht sich nun ein Höhenzug hin, der den Lothungen des „Challenger" im März 1876 zufolge zwischen Tristan da Cunha und Ascension weniger als 2000 Faden tief liegt und der, einigen Lothungen der „Hydra" und der „Gazelle" nach zu urtheilen, sich von Ascension in der Richtung nach NNW. bis etwa 2° s. Br. und 10° w. L. fortsetzt. Wahrscheinlich läuft er von dort in der Richtung nach W. zu N. nach den St. Pauls Felsen hin und von dort dürfte er in der Richtung gegen WNW. zum Dolphinrücken weitergehen, da im Norden dieser Linie die Bodentemperaturen 2½° (F. = 1°4 C.) höher sind als auf der südlichen Seite. Tizard hat für die Höhe zwischen den beiden südlichen Thälern den Namen „Challenger-Rücken" (Challenger ridge), für den nach dem Dolphinrücken laufenden Zug aber den Namen „Verbindungs-Rücken" (Connecting ridge) vorgeschlagen.[1])

Wenden wir uns nun zur Besprechung der Temperatur-Verhältnisse der Oceane, so ist zunächst daran zu erinnern, daß über die von dem Wechsel der Jahreszeiten, in weit höherem

---

[1]) Eine anschauliche Darstellung dieser Verhältnisse giebt die dem Art. „Meer" (von Dr. G. H. von Boguslawski) in Meyer's Konversations-Lexikon beigegebene Karte der Tiefenverhältnisse des Atlantischen Oceanes.



Grade aber noch von den Meeresströmungen beeinflußten **Temperaturen der Oberfläche** seit der namentlich von **Maury** gegebenen Anregung in den meteorologischen Journalen der Kriegsschiffe der verschiedenen Nationen und denen vieler Handelsschiffe eine Fülle von Beobachtungsmaterial vorliegt. Die Oberflächen-Temperatur des Meeres ist daher, wenigstens für den Atlantischen Ocean, schon längere Zeit ziemlich genau bekannt und die Lehrbücher der Meteorologie enthalten graphische Darstellungen der Isothermen der Meeresoberfläche für die einzelnen Monate.[1]) Wir können uns daher hier auf einige wenige neuere Angaben beschränken.

Das Maximum der in der Aequinoctialzone beobachteten Oberflächentemperatur beträgt 30°6 C., doch sind schon Temperaturen von 28° auf offener See selten. Für den Atlantischen Ocean von 10° n. bis 10° s. Breite hat Capitän Koldewey auf Grund niederländischer und englischer Publicationen und der Wetterbücher der Hamburger Seewarte die Mittelwerthe der Oberflächentemperaturen für Felder von 2° Breite und 5° Länge und für die einzelnen Monate berechnet [2]). Im Jahresmittel ergiebt sich die größte Wärme, 28°6 C., im Golf von Guinea von 2° bis 5° n. Br., wo während des ganzen Jahres eine östliche Strömung herrscht. Die Temperatur der Meeresoberfläche nimmt in diesen Breiten ab von Ost nach West bis nahe an die brasilianische Küste, wo die Aequatorialströmung nahezu dieselbe Wärme erlangt hat, wie die zurückkehrende Ostströmung in Golf von Guinea. Zwischen 30° und 35° w. L. herrscht von 10° s. bis 8° n. Br. nahezu dieselbe Temperatur von 26°7, während sich im östlichen Theile des Atlantischen Oceans zwischen 5° und 15° w. L. von Süd nach Nord die größten Differenzen zeigen in Folge der kalten von Süden heraufkommenden Strömung. Der Unterschied zwischen dem wärmsten und kältesten Monate ist ebenfalls im Golf von Guinea an der Grenze der beiden Strömungen, die sich in den verschiedenen Monaten auf etwa 2°

---

[1]) S. die Karten I-IV in E. E. Schmid's Lehrb. der Meteorologie (Leipzig 1860), die Karten S. 54 in H. Mohn's Grundzügen der Meteorologie (Berlin 1875) u. a.

[2]) Annalen der Hydrographie u. maritimen Meteorologie, 1875, Nr. 11 u. 12, S. 213; abgedr. in der Wochenschr. f. Astronomie 2c. 1875, S. 251 u. 262.

Breite gegen einander verschieben, am stärksten; er beträgt zwischen 0° und 2° n. Br. im Maximum 7°3, während im Mittel aus allen Zonen nur eine Schwankung von 2°3 stattfindet. Zwischen 8° und 10° n. Br. sind Februar und März die kältesten Monate, der October ist der wärmste; ein schwächeres Minimum im August ist nach Koldewey wahrscheinlich der Wirkung des um diese Zeit stark entwickelten, am weitesten nach Norden übergreifenden, Luft und Wasser abkühlenden Südwest-Monsuns zuzuschreiben. Zwischen 6° und 8° n. Br. treten in der Jahresperiode zwei Maxima und zwei Minima auf, jene im October und April, diese im August und Mai. Die jährliche Schwankung beträgt hier nur 1°7, ein Zeichen dafür, daß die Scheidung der nördlichen und südlichen Hemisphäre in Bezug auf die Wasserwärme in diesen Breiten stattfindet. Weiter südlich bis 6° s. Br. ist auch in der That der April der wärmste, der August der kälteste Monat, während von 6° bis 10° s. Br. das Minimum sich auf den October verschiebt.

Ueber die Temperaturverhältnisse im Meere zwischen Norwegen, Schottland, Island und Spitzbergen hat sich H. Mohn in einer Arbeit verbreitet, welche nicht blos die Temperatur des Meeres an der Oberfläche, sondern auch diejenige in der Tiefe behandelt.[1]) Die beigegebenen Kärtchen geben ein anschauliches Bild der Veränderungen, welche die Isothermen der Oberfläche von Monat zu Monat erleiden.

Von der Oberfläche aus nach der Tiefe hin nimmt im Allgemeinen die Temperatur des Meeres ab, anfangs rascher, dann allmälig. Die von der Sonne erwärmte Schicht reicht höchstens bis in 100 Faden Tiefe. Nur ausnahmsweise, durch warme unterseeische Strömungen mit wärmerem, salzreicherem und daher specifisch schwererem Wasser bedingt, findet man darunter eine wärmere Schicht. Die große Masse des Oceanes ist in allen Zonen kalt, und eines der wichtigsten Resultate der neueren Tiefseeforschungen ist die an den verschiedensten Punkten der tropischen wie der außertropischen Meere nachgewiesene niedrige Bodentemperatur.[2]) In der Nähe der Polarmeere hat man

[1]) Petermann's Mittheilungen, Bd. 22 (1876), S. 427, mit 7 Karten und 2 Profilen.

[2]) Vergl. für das Folgende außer den bereits citirten Quellen noch den Vortrag von G. v. Boguslawski: „Die neuesten Resultate

dieselbe bis zu — 1°5 C., in den Polarmeeren selbst noch unter — 3°, in den mittleren und niedrigeren Breiten in 2000 bis 3000 Faden Tiefe + 1° bis + 2°, am Aequator etwas niedriger, nur wenig über 0° gefunden. Diese Ergebnisse widersprechen der älteren, vom Verhalten des süßen Wassers entlehnten Ansicht, nach welcher das Meerwasser bei + 4° C. sein Dichtigkeitsmaximum haben sollte; sie stehen aber in vollständigem Einklange mit dem Ergebnisse der Untersuchungen von Despretz und Zöppritz. Diesen zufolge liegt der Gefrierpunkt des Meerwassers in ruhigem Zustande bei — 3°7, im bewegten etwas höher, aber immer noch unter 0°, und die Dichtigkeit desselben nimmt zu bis zum Gefrierpunkte.

Die einfachste Erklärung dieser niedrigen Tiefentemperatur in allen Breiten besteht in der Annahme einer oceanischen Circulation, welche unten, am Meeresgrunde, das kalte Wasser aus den polaren Regionen in die äquatorialen führt, während zum Ersatz das warme Wasser der Oberfläche vom Aequator nach den Polen hin abfließt.

Die Existenz einer solchen Circulation hat schon im Jahre 1847 der russische Akademiker Lenz auf Grund der während der zweiten Kotzebue'schen Weltumseglung 1823—26 angestellten Beobachtungen verfochten, während neuerdings der englische Physiker William B. Carpenter, ohne vorher die Arbeit von Lenz zu kennen, durch die Tiefen-Temperatur-Beobachtungen des „Challenger" zu derselben Schlußfolgerung gelangt ist.

Für diese Circulation lassen sich noch mancherlei specielle Beweise beibringen.

Als das englische Schiff „Lightning" 1868 den Canal zwischen Nordschottland und den Faröern durchkreuzte, fanden Carpenter und Wyville Thomson in 500 bis 600 Faden Tiefe eine Temperatur von nur — 1°5, während in den benachbarten Theilen des Atlantischen Oceans 6°5 gefunden wurden. Der Contrast zwischen dem arktischen Charakter der Fauna des kalten Gebietes und dem wärmer gemäßigten der Fauna des warmen Gebietes führte von selbst zur Annahme zweier großen Wasser-

---

der Forschungen über die Tiefen- und Temperatur-Verh. der Oceane" in der Zeitschr. der Ges. f. Erdkunde in Berlin, Bd. X, S. 117.

bewegungen nach entgegengesetzter Richtung, eines kalten von NO. nach SW. fließenden und eines warmen von SW. nach NO. sich bewegenden Stromes. Letzterer kann nicht ein Theil des Golfstromes sein, der sich in dem Mittelatlantischen Oceane bereits soweit horizontal ausgebreitet hat, daß er bei den Faröer-Inseln nicht bis zu einer Tiefe von 600 bis 700 Faden reichen kann.

Auch bei den Untersuchungen, welche die „Porcupine" im Sommer 1869 in dem tiefen Wasser nahe am Ostrande des Atlantischen Beckens anstellte, ist die Existenz eines kalten, vom Pole nach dem Aequator fließenden Unterstromes bestätigt worden. Unter der von der Sonne erwärmten Oberflächenschicht sank die Temperatur allmälig bis in 7 bis 800 Faden Tiefe, dann aber sehr schnell durch eine Schicht von 200 Faden Dicke, die Vermischungsschicht, und dann wieder langsam bis zu 2°4. Ebenso war es an der Küste von Portugal. Ueberall war eine vom Pole herkommende Ursache der Erniedrigung der Temperaturen der unteren Wasserschichten erkennbar.

Einen indirecten Beweis für diese allgemeine Circulation liefert auch das Auftreten wärmeren Wassers in großen Tiefen in solchen Becken, welche durch eine Schwelle oder einen Wall gegen das Eindringen des kalten Wassers abgesperrt sind. So sind z. B. die Küsten und Fjorde Norwegens durch die ihnen vorgelagerten Bänke gegen das Eindringen des kalten Wassers des Eismeeres geschützt und ganz von den warmen Gewässern des Nordatlantischen Oceanes umspült und erfüllt. Ebenso ist das Mittelmeer durch die Schwelle bei der Bank von Gibraltar, am Cap Trafalgar und Cap Spartel nur 120 bis 200 Faden tief, von dem tieferen kalten Wasser des Atlantischen Oceanes abgesperrt, welches außerhalb Gibraltar in 1500 Faden Tiefe nur 3° C. zeigt. Im Mittelmeere herrscht am Grunde unterhalb der von der Sonne erwärmten Schicht eine gleichmäßige Temperatur von 12°8, so hoch als die niedrigste durchschnittliche Oberflächentemperatur im Winter, während die sommerliche Oberflächentemperatur von 22°2 nur 50 bis 100 Faden tief reicht.

Durch die Untersuchungen des „Challenger" sind im Großen Oceane eine Anzahl Becken nachgewiesen worden, die von unterseeischen Barrier-Riffs umschlossen sind, so die Melanesian-See (westlich von Australien zwischen 18° u. 20° s. Br.), die Banda-,

Celebes= und Sulu=See. Innerhalb dieser Becken herrscht bis in die untersten Tiefsten die Temperatur, welche dem Kamme des Riffs entspricht. Auch die Organismen innerhalb der Riffs sprechen für die Abgeschlossenheit von der unteren, polaren Strömung.

Recht deutlich aber zeigt sich die Wirkung des polaren Unterstromes in dem Atlantischen Oceane und die hier angestellten Beobachtungen haben Carpenter die beste Stütze für seine Theorie geliefert.[1])

Es zeigt sich überhaupt, daß die Temperatur in jedem Theile des Tiefseebodens, der mit einem Polargebiete in freier Verbindung steht, niedriger ist als die mittlere niedrigste Wintertemperatur seiner Oberfläche und nur wenig höher, als die Temperatur des Meeresbodens in den Polargebieten. Diese Erniedrigung der Bodentemperatur rührt nicht von den vergleichsweise wenig mächtigen kalten Polar=Oberflächenströmen her, sondern von einer bis zu 2000 Faden mächtigen langsamen Wasserbewegung der unteren Meeresschichten von den Polen nach dem Aequator hin. Die Bodentemperatur ist um so niedriger, je freier die Verbindung mit den Polarmeeren ist. Sie ist deshalb im Südatlantischen Oceane niedriger (0^0 oder wenig darüber), als im Nordatlantischen (1^07 oder wenig darunter), natürlich mit Ausnahme der Stellen, welche, wie die Küste von Neu=Schottland, unmittelbar dem arktischen Unterstrom ausgesetzt sind. Die Wirkung des antarktischen Stromes dehnt sich noch nordwärts vom Aequator, den Untersuchungen der Gazelle zufolge bis 36^0 n. Br., aus. Unter der von der Sonnenwärme beeinflußten 60 bis 80 Faden tiefen obern Wasserschicht ist das Wasser des Nordatlantischen Oceanes bis 40^0 Br. bis zur Tiefe von 1500 Faden um 2^05 wärmer als am Aequator. Hier steigt das kältere antarktische Wasser mit einer Temperatur von 0^0 bis 4^04 C. bis zu einer Höhe von 300 Faden unter die Oberfläche empor und bildet eine Schicht von über 2000 Faden Dicke, und auch von der Oberfläche aus macht sich eine sehr rasche Temperaturabnahme geltend.

Der eigentliche Golf= oder Floridastrom ist nur ein scharf

---

[1]) Vergl. Proceedings of the Royal Geogr. Society, Vol. XVIII. Nr. 4 (1874 Aug. 17) p. 301.

begrenzter Fluß stark erwärmten Wassers, nach den Messungen des „Challenger“ nirgends über 100 Faden mächtig; in der Nähe von Sandy Hook ist er ungefähr 60 Seemeilen breit und bei Halifax theilt er sich in verschiedene Streifen in Gestalt eines Delta. Derselbe ruht auf einer 200 Faden mächtigen Wasserschicht von 15°6 bis 18°3 C. In den nächsten 300 Faden nimmt die Temperatur sehr rasch, um 11°2 ab, so daß die Isotherme von 4°4 unterm Golfstrom 620—650 Faden tief liegt; von da bis zum Grunde erstreckt sich eine Schicht kalten Wassers von über 2000 Faden Mächtigkeit mit 1°2 bis 1°6 Bodentemperatur. Der bekannte kalte Wasserstreifen zwischen dem Golfstrom und der Küste der Vereinigten Staaten, dessen Temperatur ebensoviel unter dem der Breite zukommenden Mittel liegt, als die des Golfstromes über demselben, hängt, wie durch die Untersuchungen des „Challenger“ zwischen den Bermuda und Halifax dargethan ist, mit dem unter dem Golfstrome befindlichen arktischen Wasser zusammen.

Durch den Einfluß der Erdrotation erhält das nach den Polen strömende Wasser der obern Meeresschichten eine mehr östliche Richtung, während umgekehrt die Unterströme nach Westen abgelenkt werden.

Durch die bereits erwähnte Rinne an der Westküste von Südamerika (S. 222) fließt das kalte antarktische Wasser weiter nach NW. in den Nordatlantischen Ocean hinein Wenn aber auch das Wasser im Westatlantischen Ocean im Allgemeinen kälter ist als im Ostatlantischen, so gilt dies nur für die Theile südlich vom Wendekreis des Krebses und nördlich von diesem für die tieferen Schichten desselben; zwischen 24° und 40° n. Br. ist dagegen das Wasser in den obern 300 Faden in der westlichen Hälfte des Atlantischen Oceanes wärmer als in der östlichen.

Hydrometeore.

Gewitter. — Schon früher, S. 39, ist der Untersuchungen gedacht worden, welche von Bezold über die säcularen Schwankungen der Gewitterhäufigkeit und den Zusammenhang derselben mit der Sonnenfleckenperiode angestellt hat.[1])

[1]) Sitzungsber. der Münch. Akad. Math.-phys. Klasse. Nov. 1874, S. 281.

Derselbe hebt ausdrücklich hervor, daß ein solcher Zusammenhang noch keineswegs die Annahme einer unmittelbaren elektrischen Wechselwirkung zwischen Erde und Sonne bedinge, sondern einfach eine Folge der von der Fleckenbedeckung abhängigen Größe der Insolation sein könne. Die Aenderungen der Insolation werden (nach Köppen) in verschiedenen Breiten successive fühlbar. Die Gewittererscheinungen aber hängen nicht blos von den Temperaturverhältnissen des betreffenden Ortes ab, sondern auch von dem Zustande der Atmosphäre an weit entfernten, einer andern Zone angehörigen Punkten, wie dies am deutlichsten bei den die Stürme begleitenden Gewittern hervortritt.

Das doppelte Maximum der Gewitterhäufigkeit in den Sommermonaten, welches, wie S. 193 erwähnt wurde, durch von Bezold für Mitteleuropa nachgewiesen worden ist, ergiebt sich besonders deutlich aus den Zusammenstellungen von 7 schweizerischen Stationen, deren Beobachtungen zusammen 281 Jahre umfassen. Dieselben geben folgende Zahlen für die Gewitterfrequenz:

Mai	1—10 . . .	212	Juli	0— 9 . . .	326
	11—20 . . .	222		10—19 . . .	348
	21—30 . . .	291		20—29 . . .	347
Juni	0— 9 . . .	326		30—39 . . .	385
	10—19 . . .	372	Aug.	9—18 . . .	406
	20—29 . . .	342		19—28 . . .	275

Ueber die Verbreitung der Gewitter in Norddeutschland hat Dr. G. Hellmann folgende Sätze aufgestellt [1]):

Die mittlere jährliche Anzahl nimmt im Allgemeinen von NO. nach SW. zu; am Gestade der Ostsee, namentlich in Ostpreußen ist sie am kleinsten (Memel 9), in Südwestdeutschland, besonders in der oberrheinischen Ebene am größten (Darmstadt 30).

Im östlichen Theile der Ostseeküste treten durchschnittlich 12 Gewitter jährlich auf, im westlichen 16, an der Nordseeküste (Hamburg-Emden) 15.

Im Binnenlande ist das allgemeine Mittel 20; doch treten

---

[1]) Preuß. Statistik XXXIV.

hier, wo die Gewitter des aufsteigenden Luftstromes, begünstigt durch lokale Verhältnisse, vorherrschen, erhebliche Verschiedenheiten auf.

Bis zur Höhe von 1300 bis 1400 Meter nimmt die jährliche Gewitteranzahl zu, dann aber rasch ab. Die norddeutschen Höhenstationen liegen allerdings alle unter dieser Grenze; der zweite Theil des Satzes findet aber seine Bestätigung u. a. in der von Prof. Fritz in Petermann's Mitth. Jahrg. 1871, S. 114 gegebenen Tabelle der mittleren jährlichen Gewitterhäufigkeit.

Das Maximum der Gewitterhäufigkeit fällt, wie in Oesterreich-Ungarn, auf die drei Sommermonate Juni, Juli, August, doch trifft, mit Ausnahme der Küste, im östlichen Norddeutschland die größte Anzahl auf den Juni, im westlichen auf den Juli; die Linie Stettin-Berlin-Torgau bildet ungefähr die Grenze beider Gebiete.

Wintergewitter fehlen ganz an der Küste der Provinz Preußen, im Januar und Februar auch im anstoßenden Binnenlande. Am größten ist ihre Anzahl an der Nordseeküste, sowie in Hannover und Oldenburg. Uebrigens nimmt dieselbe im Allgemeinen von Nord nach Süden zu ab, in Oesterreich-Ungarn ist sie weit geringer als in Norddeutschland, denn von 100 Stationen haben Gewitter in

	Norddeutschland	Oesterreich-Ungarn
Dec. . . .	86	33
Jan. . . .	69	31
Febr. . . .	76	27.

Hagel. — Eine Arbeit über die geographische Verbreitung des Hagels hat Prof. H. Fritz veröffentlicht [1]).

Für Spanien und Portugal fehlen zwar statistische Zusammenstellungen, doch weiß man, daß auch diese Länder von Hagelfällen heimgesucht werden. So verhagelten im Jahre 1860 12 Orte der Provinz Huesca, nach Merino hagelte es in Madrid von 1860—69 16 mal, auch Gibraltar, Tarifa, San Ferdinando und überhaupt der südliche Theil der Pyrenäischen Halbinsel sind bei heftigen Gewittern, nach Willkomm, bisweilen vom Hagel heimgesucht; ebenso fällt derselbe, und zwar meist im Herbst und Winter, bisweilen auf Mallorca.

[1]) Petermann's Mittheil. Jahrg. 1876, S. 362.

In Frankreich sind namentlich die Gebirgsgegenden, die Auvergne, die Umgebung der Pyrenäen, Auch fur Tour u. s. w. dem Hagelschlage mehr ausgesetzt, als weite Ebenen; die Küsten von Flandern, der Normandie, Bretagne, von Aunis sind fast frei von Hagel. Südfrankreich leidet mehr als das nördliche. In manchen Gegenden geht jede vierte oder fünfte Ernte verloren. Die meisten Hagel- und Graupelfälle kommen in dem Monat April vor, das Maximum der Hagelfälle allein fällt auf Juni und Juli. Das Rhone-Departement wurde in den Jahren 1819 bis 1866, also in 48 Jahren, durchschnittlich 9,3 mal im Jahre durch Hagelschläge getroffen, wobei einzelne Orte, wie Brullioles, Thurins durchschnittlich 0,5 mal im Jahre, andere, wie Meaux, Thizy, Ville franche u. a. gar nicht zu leiden hatten. Der durchschnittliche Schaden im Departement wird zu $1^{1}/_{2}$ Mill. Franken jährlich angegeben.

Für Italien fehlt es zwar an statistischem Material, doch weiß man, daß der Hagel in Oberitalien häufig und nicht selten verheerend ist. Am Aetna beobachtete Baltzer 1873 in 2942 Meter Höhe einen bedeutenden Hagelfall, Malta wurde 1832 durch einen solchen verheert.

Belgien und Holland. Die jährliche Zahl der Hagel- (und Graupel-) Fälle ist für Belgien im Mittel aus 9 Stationen 12,4, für Holland 20,5; die meisten Fälle treffen auf März und April.

Schweiz. Die Zahlen der Hagel- und Graupelfälle verhalten sich im Mittel aus mehr als 100 Orten wie 1 : 1,9; durchschnittlich fallen pro Ort und Jahr 0,7 mal Hagel und 1,2 mal Hagel und Graupeln, und zwar fallen pro Ort und Jahr im Gebiete

	Hagel	Hagel u. Graupeln	
des Jura	1,2	2,1	(13 Orte)
zwischen Jura u. Alpen . .	0,8	1,5	(41 „)
der Alpenthäler	0,5	1,2	(31 „)
der Alpenhöhen über 1600 M.	0,5	1,0	(13 „).

Der Höhe nach vertheilen sich die Fälle von

	Hagel	Hagel u. Graupeln	
250— 600 Meter überm Meer	0,8	1,3	(35 Orte)
600—1000 „ „ „	0,7	1,4	(14 „)
1000—1400 „ „ „	0,6	1,2	(12 „)
1400—1800 „ „ „	0,5	0,8	(8 „)
1800—2500 „ „ „	0,5	0,9	(7 „).

Das Maximum der Hagelfälle kommt im Juni, das der Hagel- und Graupelfälle im Mai vor.

Im Canton Zürich sind von 1701—1876 210 bedeutende Hagelschläge verzeichnet worden, die namentlich die Gemeinden in der Nähe des Züricher Sees und nach dem Rhein hin betroffen haben, wie Horgen, Meilen 15 mal, Stäfa, Riesbach, Eglisau 12 mal, während andere Orte, namentlich in den Bezirken Pfäffikon und Winterthur, selten oder nie bedeutenden Schaden erlitten. Durchschnittlich verhagelt ein Ort des Cantons im Jahrhundert fast 2 mal, und auf je 10 Jahre kommen mindestens 12 große Hagelfälle.

In den großen Hauptthälern der Alpen ist der Hagelschlag selten; am meisten leiden die Orte in der großen Einsenkung zwischen dem Jura und den Alpen, sowie die dem Jura oder den Ausgängen der großen Alpenthäler nahen Gelände. Seltener ist der Hagelfall im Hochgebirge, indessen ist doch mancher Tourist und Forscher schon von eigentlichem Hagel im Gebirge überrascht worden, so Ruppen 1862 in 4200 M. Höhe, Hauser 1863 in 2700, 1864 in 2800 M. Höhe, Escher v. d. Linth u. A.; Graupeln und Riesel sind dort keine Seltenheit.

Oesterreich-Ungarn. Die durchschnittliche Zahl der Hagelfälle pro Ort und Jahr beträgt in Böhmen 0,8, Mähren 1,3, Schlesien 1,0, Oesterreich 1,0, Vorarlberg 0,5, Tyrol 0,9, Salzburg 1,7, Kärnthen 1,6, Krain 1,3, Steiermark 1,2, Siebenbürgen 2,2, Ungarn 1,3, Illyrien 1,4, Dalmatien 2,9, Croatien und Militärgrenze 0,6; in Galizien ist nur für Jasle der Durchschnitt von 1855—59 = 0,8 und in der Bukowina bei Czernowitz von 1854—61 = 1,1 angegeben. Die Hagelfälle verhalten sich zu den Graupel- und Hagelfällen im Durchschnitt der ganzen Monarchie wie 1,2 : 3,8. Das Maximum der jährlichen Hagelfälle fällt auf den Juni, das der Graupel- und Hagelfälle auf April und Mai.

In Kärnthen, für welches Prettner specielle Zusammenstellungen veröffentlicht hat, fällt das Maximum der Hagelwetter auf die dritte Juliwoche; die Zahl der Hagelfälle, welche wenigstens die Hälfte der Pflanzen vernichteten, betrug im Durchschnitt der Jahre 1852—71 jährlich 11,3. Das Gebiet der häufigsten Hagelfälle fällt in das der geringsten Niederschläge, in die östliche, flachere Hälfte des Landes, namentlich in den

Bezirk, welcher von den Abhängen der Kärnthen im Nordosten umgebenden Gebirge begrenzt ist. Durchschnittlich kommt auf 6 Hagelfälle ein schädlicher.

In Steiermark kommen nach Gintl durchschnittlich 35 Hagelfälle jährlich vor.

Türkei und Griechenland. In Bukarest wurden 1857—61 im Jahresmittel 0,6, in Janina 1858—61 7,3 Hagelfälle mit dem Maximum im Mai, in Athen 1859—70 2,3 mit dem Maximum im Februar beobachtet. Nach Schläfli sind im Thale von Janina Hagel und Graupeln verhältnißmäßig häufig, im Sommer sind die kahlen Berge oft stundenlang mit einer Schneedecke überzogen.

Deutschland. In Bayern kommen pro Ort und Jahr durchschnittlich 1,7 Hagelfälle und 5,9 Hagel- und Graupelfälle vor, in Baden und Elsaß 1,8 H. und 4,8 H. u. G., in Würtemberg 1,6 H. und 5,7 H. u. G.[1]) Würtemberg wurde 1825—64 von 635 Hagelfällen betroffen, für welche Steuernachlaß bewilligt wurde; durchschnittlich kommt auf die Q.-Meile bebautes Land alle 10 Jahre ein verheerender Hagelfall. Für Hessen-Nassau ergeben sich pro Ort und Jahr 1,3 H. 3,7 H. u. G., für das Königr. Sachsen links der Elbe nördlich von 51° n. Br. 0,4 H. und 3,8 H. u. G., südlich davon 0,5 H. und 7,3 H. u. G., rechts der Elbe 0,7 H. u. 7,3 H. u. G. Für das gesammte Königreich verhalten sich die Hagelfälle zu den Hagel- und Graupelfällen = 0,5 : 6,1 und es fallen durchschnittlich

zwischen 100 u. 300 M. Höhe	0,5 H.	und	4,4 H. u. G.
„ 300 „ 600 „ „	0,6 „	„	7,5 „ „ „
über 600 „ „	0,5 „	„	6,6 „ „ „

Was Norddeutschland anlangt, so findet Fritz aus dem vorhandenen, allerdings sehr spärlichen Beobachtungsmaterial in

den kleinen Mittelstaaten . . .	0,6 H.	und	3,3 H. u. G.
der Rheinprov. u. Westphalen .	—		4,3 „ „ „
der Küstenniederung	—		8,2 „ „ „
Preußen	—		5,2 „ „ „

Den Entschädigungen seitens der Hagel-Versicherungs-Gesellschaften von 1854—73 zufolge betrug die durchschnittliche An-

[1]) Ueber den Hagelfall in Würtemberg von 1828—1873 vergl. H. Camerer in den Würtemberg. Jahrbüchern f. Statistik u. Landeskunde 1873, II.

zahl der Hageltage im Jahre in der Prov. Brandenburg 19,5, in Posen 19,4.

Die durchschnittliche Zahl der Hagelfälle verhält sich zu derjenigen der Hagel- und Graupelfälle

südlich vom Main wie 1,6 : 5,1 = 1 : 3
nördlich „ „ „ 0,6 : 5,4 = 1 : 9
in ganz Deutschland wie 1,1 : 5,3 = 1 : 5.

Hagel fällt am häufigsten in Süddeutschland im Mai und Juni, in Norddeutschland im Juni; Hagel und Graupeln fallen am häufigsten in Süddeutschland im April und Mai, in Norddeutschland im April.

Dänemark, Skandinavien, Großbritannien. Mit zunehmender Breite treten die Graupelfälle mehr in den Vordergrund, doch kommen auch in hohen Breiten noch wirkliche Hagelfälle vor. Solche erlebte Leop. von Buch zu Altenfjord (70° Br.) und Kängis (67° Br.), und 1752 sollen zu Tornea (66° Br.) Hagel von Eigröße gefallen sein.

In Kopenhagen ist das Jahresmittel der G. u. H. von 1839—73 3,8 mit der größten Häufigkeit im April und Mai; für 1782—86 ergab sich 3,2.

Für Stockholm ist die jährliche Mittelzahl 2,1; für 7 Orte der norwegischen Küste im Mittel 4,7 (Maximum: Bergen 7,0). Die Monate größter Häufigkeit sind an der Westküste Februar bis Mai und October, in Christiania Mai bis Juli.

In England kommen die meisten Hagelfälle im April und Mai, die meisten Graupel- und Hagelfälle im März und April vor; für Plymouth nennt Stephens, aus 21 jährigen Beobachtungen, als Monat der zahlreichsten Graupelfälle den December.

In Schottland fielen, den Beobachtungen an 50 Stationen zufolge, von 1863—75 durchschnittlich an 82 Tagen Hagel oder Graupeln, am meisten in der Zeit von Nov. bis Jan. Meist sind es Graupeln oder kleine Hagel, doch wurden z. B. zu Scourie die Fenster eingeschlagen, 1866 fielen zu Barry 1/2 Zoll dicke Hagel und zu Cairn O'Month lagen sie 1/2 Fuß hoch; auf den Orkaden kamen 1680 und 1818 Hagel bis zu 1/2 Pfund Gewicht vor ꝛc. In Applegarth Manse, Dumfriesshire in Südschottland, betrug 1838—50 die jährliche Mittelzahl der Fälle 2,5 mit dem Maximum im März und April, in Sandwick Manse, Orkney, dagegen ergiebt sich für 1852—56

jährlich 5,7 mit dem Hauptmaximum im Nov. und Dec. und einem secundären Maximum im April.

Europäisches Rußland. Für das nördliche Rußland findet Fritz die jährliche Anzahl der G. u. H. für einen Ort = 2,8 mit dem Maximum im Mai und Juni, für das südliche aber H. = 1,1 und H. und G. = 2,8 mit dem Maximum im Juni, beziehentlich März. Sehr vollständige Angaben liegen auf die Zeit von 1846—55 für Finnland vor.

Als allgemeine Ergebnisse werden von Fritz hervorgehoben,

„daß von Westen nach Osten in Europa, entsprechend der Regenmengen, die Hagelfälle an Zahl abnehmen" und

„daß das Verhältniß der Hagelfälle zu den Hagel- und Graupelfällen sich mit der Häufigkeit zu Gunsten der ersteren ändert."

„Die Zusammenstellung der Monate mit den häufigsten Hagelfällen zeigt, daß der Hagelfall von der Erwärmung der Erde und der höheren Luftschichten abhängig ist. Zunehmende Erwärmung der Erdoberfläche begünstigt die Hagelbildung, während mit zunehmender Erwärmung der höheren Luftschichten (nach dem Juni) in Europa die Häufigkeit abnimmt, indem der aufsteigende Luftstrom alsdann zu hoch aufsteigen muß, um zu jenen Regionen zu gelangen, welche der Hagelbildung günstig sind."

Diese Bemerkungen veranlassen uns, hier kurz der

Theorie der Hagelbildung zu gedenken, welche Fritz anderwärts [1]) entwickelt hat. „Wenn wir ...", so schreibt derselbe, „wie schon Anaxagoras (500 v. Ch.), annehmen, daß die Wolken, resp. die Wasserdünste, nach oben in kalte Regionen steigen, damit die Körner aus großer Höhe fallen können (was dann Aristoteles bestritt), so benutzen wir dabei die namentlich von Hann, Reye, Weilenmann u. A. ausgebildete Theorie des aufsteigenden Luftstromes, welchen schon 1838 Oersted zur Erklärung der Hagelbildung benutzte, und folgen den Genannten sogar im Bezug auf ihre Ansicht über die Bildung des Hagels. Wenn wir nun dazu, als zweite Bedingung zur Hagelbildung, noch in der Atmosphäre schwebende Wasserbläschen oder Wasserkügelchen in überkühltem Zustande verlangen, so widersprechen wir weder der Beobachtung, noch bringen wir damit eine neue

---

[1]) Gäa, Jahrg. 1877, Heft 2, S. 95.

Annahme, da schon Schwaab 1844, Vogel 1849, dann Nöllner, Mohr, Dufour, Schweder u. A. bei ihren Theorien über Hagelbildung Wasserdampf in überkühltem Zustande annehmen."

Die Ueberkühlung des Wassers entsteht unter dem Einfluß von Luftverdünnung und Ruhe, besonders aber in Folge gestörter Beweglichkeit der Theilchen kleiner hohler oder voller Wasserkügelchen. Selbst bei großer Winterkälte, wenn die Temperatur längst unter den Gefrierpunkt gesunken ist, bleiben solche Kügelchen, die an fremden Körpern oder an einander wie kleine elastische Körper abspringen, noch im flüssigen Zustande. Für das Vorhandensein solchen überkühlten Wassers in der Atmosphäre spricht unter andern die Erscheinung, daß Regen beim Auftreffen auf Kleider, Regenschirme rc., nicht blos auf dem kalten Boden, gefriert. Auch bei Ballonfahrten ist man in Regionen überkühlten Wassers gelangt. So fanden Barral und Bixio bei ihrer von Paris 27. Juli 1850 unternommenen Fahrt die Temperatur in 1950 M. Höhe, beim Beginn der Wolken, + 9° C., bei 3600 M. 0°, aber erst bei 5850 M. und nahe bei — 10° begannen die Eiskrystalle; in der ganzen Region von 3600 bis 5850 M. Höhe befand sich also das in der Luft schwebende Wasser in überkühltem Zustande.

Durch Druckveränderung, Erschütterung, Anstoßen an feste Körper, vielleicht auch durch noch unbekannte Ursachen werden diese überkühlten Wassermassen schnell zum Gefrieren gebracht. So erklären sich die Erscheinungen, daß bei dem großen von heftigen Wirbelstürmen begleiteten Hagelwetter in Lievland 22. Mai 1872 vom Winde emporgehobene Baumzweige und Schindeln mit Eiskrusten bedeckt herabfielen; daß als Kern der Hagelkörner Spreu, Sand, vulkanische Asche rc. beobachtet worden sind. Da die Kerne der meisten Hagelkörner aus undurchsichtigen, graupelartigen Massen bestehen, um welche sich die durchsichtigen Eismassen anschließen, so liegt es nahe, als gewöhnlichste, den überkühlten Zustand störende feste Körper in den höheren Luftschichten, die dort in Höhen von 4000—7500 M. schwebenden, die Cirrusgewölke bildenden Eisnadeln anzusehen.

Entsteht durch starke Insolation an irgend einem Punkte der Erde ein starker aufsteigender Luftstrom, so gelangt derselbe mit stets abnehmender Dichtigkeit und Temperatur und unter

steter Abgabe des Wassergehaltes in höhere Regionen, wo der Wasserdampf erst stark abgekühlt, dann überkühlt wird und nun durch Störung dieses labilen Gleichgewichtszustandes zu Schnee, Graupeln (geballtem Schnee), Riesel oder eigentlichem Hagel (Schloßen) umgewandelt wird.

Der aufsteigende Luftstrom kann local und nur auf beschränktem Raume auftreten oder er bewegt sich auf mehr oder weniger von der geraden Linie abweichenden Bahnen, was ganz den bei Hagelfällen beobachteten Erscheinungen entspricht.

Wenn man annimmt, daß die Cirruskrystalle die ersten Anfänge der Hagelbildung einleiten, so finden auch die Umstände, welche am räthselhaftesten erscheinen, eine einfache Erklärung: die starke Abkühlung, welche die Bildung der oft enormen Eismengen ermöglicht, und das Anwachsen der Hagelkörner zu oft fast unglaublicher Größe. Denn bei so großen Höhen muß die Abkühlung eine sehr beträchtliche sein, und da die Fallzeit der Hagelkörner wahrscheinlich mehrere Minuten beträgt, so haben sie Zeit, durch Condensation von Wasserdampf beträchtlich anzuwachsen.

„Der aufsteigende Luftstrom muß am intensivsten beim Beginn des Gewitters sein; er muß somit im Anfange am höchsten aufsteigen, wodurch der Hagelfall im Allgemeinen nur beim Beginn des Gewitters vorkommt. Schreitet der Wirbel fort, so gelangt der aufsteigende Luftstrom stets über neue erhitzte Stellen. So lange dies der Fall ist, muß der Strom möglichst hoch aufsteigen und der Hagel in Streifen und nicht mehr an einzelnen Punkten fallen, bis der Luftstrom entweder nicht mehr hoch genug aufzusteigen vermag, wenn z. B. das überschrittene Terrain weniger erhitzt ist, oder wenn in den Höhen die Bedingungen zur Hagelbildung fehlen. Hierdurch erklärt sich die größere Häufigkeit der Hagelfälle an Küsten, über großen Thalmulden, oder das seltenere Vorkommen in kühleren Gebirgsthälern oder in der Nähe großer Waldungen ... Uebersteigt der aufsteigende Luftstrom bedeutende Höhen, so wird vor denselben der Hagelfall heftiger sein, als hinter denselben. Letzteres beobachtete Zech in Würtemberg. Am Züricher See entleeren sich die über den Albis kommenden Hagelwetter heftiger im Knonauer Amte und auf dem rechten Seeufer, als auf dem linken Seeufer, also stets vor der Ueberschreitung der Höhen." Da ferner der auf=

steigende Luftstrom hohe Bodentemperatur erfordert, um rasch in bedeutende Höhen zu gelangen, so müssen Hagelfälle Nachts und im Winter selten, am häufigsten Nachmittags zwischen 2 und 4 Uhr und im Sommer sein. In hohen Breiten braucht der aufsteigende Strom nur in geringe Höhe zu dringen, um sich abzukühlen; daher werden dort nur selten große Körner entstehen, die eine bedeutende Fallhöhe erfordern. In den Tropen ist umgekehrt die Fallhöhe so bedeutend, daß die Hagelkörner Zeit haben, zu bedeutender Größe anzuwachsen, während andererseits in der sehr hohen unteren, warmen Region die kleinen Körner wieder schmelzen. Deshalb fällt dort in den Höhen häufig Hagel, während derselbe in den Tiefländern fast gar nicht vorkommt; wenn dies aber geschieht, sind die Stücke sehr groß. Das Maximum der Hagelfälle liegt daher zwischen dem 40. und 60. Breitengrade.

„Sehr schwierig, theilweise geradezu unlösbar, scheint die Erklärung der Entstehung der verschiedenartigen und oft merkwürdigen Hagelformen. Schnee, Graupeln, durchsichtige Hagel lassen sich in einer Weise erklären, die oben erörtert ist; dafür ist jedenfalls die Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung der Eismassen vor sich geht, bestimmend; die abwechselnde Schichtung von durchsichtigen und undurchsichtigen Eismassen an einem Hagelstücke möchte sich durch die Bildung in verschieden warmen oder mehr oder weniger abgekühlten oder überkühlten Wolkenschichten beim Durchfallen derselben erklären lassen; große unregelmäßig geformte Hagel durch Zusammenkleben ꝛc. Wie aber entstehen große Hagel von strahligem, großkrystallinischem, sternförmigem und ähnlichem Gefüge? Wie entstehen die linsenförmigen, oft aus ringförmigen Schichten bestehenden Hagel? die einfache Annahme der raschen Rotation genügt hierzu nicht.“

Ueber die Verbreitung des Hagels in außereuropäischen Ländern sind die Nachrichten ziemlich lückenhaft; aus dem von Fritz a. a. O. gegebenen Notizen mögen noch folgende hier Platz finden.

Asien. Nach Abich ist kein Land der Erde mehr den Hagelfällen ausgesetzt als die Abhänge des Kaukasus; es wurde z. B. 1869 Bjeloi Klintsch bei Tiflis dreimal von schwerem Hagel getroffen. In Mesopotamien dagegen ist, nach Schläfli, der Hagel selten, erreicht aber beim Vorkommen eine große Ver-

breitung, z. B. 1820 von Bagdad bis ins Delta des Schatt el Arab. In Ostindien sind, nach Dr. Buist, südlich vom 20. Breitengrad in mehr als 300 Meter Höhe Hagelfälle unbekannt, wogegen sie weiter nördlich häufig vorkommen; ebenso sind sie in den Tropen in Höhen über 500 M. nicht selten. In Nordchina und ebenso im Flachlande von Japan scheint Hagel selten zu sein. Auf Java hagelt es auf 2700—3000 M. hohen Bergen häufig, schon in 600 M. Höhe nicht selten, und selbst im Meere (z. B. im Sept. 1845 in Batavia) kommt bisweilen verheerender Hagel vor.

Afrika. Marokko ist häufigen, Hungersnoth erzeugenden Hagelfällen ausgesetzt; das regenarme Egypten dagegen hat wenig darunter zu leiden. In den Niederungen Abessiniens ist Hagel selten, im Hochlande häufig. Während derselbe in Zanzibar ganz selten vorkommt, ist er in den westlichen, höher gelegenen Gebieten des Festlandes keine seltene Erscheinung, und beim Transport der Leiche Livingston's erlebten dessen Diener in Uggo, 45 Tagereisen westlich von Zanzibar, einen Hagelfall mit Stücken bis zu Hühnereigröße. In dem südlicher gelegenen Hochlande bis zum Cap der Guten Hoffnung und noch südlich darüber hinaus auf dem Meere ist Hagel nicht selten.

Auf dem Atlantischen Oceane zwischen Europa und Amerika kommen Hagel und Graupelfälle, im Maximum im Januar, besonders zwischen 60° und 75° w. L. im Gebiete der Nordoststürme vor.

Amerika. Olmsted giebt an, daß in den Vereinigten Staaten alljährlich Hagelmassen von mehr als Hühnereigröße vorkommen. In Californien hagelt es, nach R. v. Schlagintweit, selten, dann aber meist sehr heftig, z. B. 1870 in Sacramento. In Havanna ereignet sich durchschnittlich aller 2 Jahre ein Hagelfall, 1849 hagelte es aber 9mal. In Caracas (über 1000 M. hoch) hagelt es jedes vierte oder fünfte Jahr. In den höhern Regionen des äquinoctialen Amerika sind dagegen Hagel und besonders Graupeln häufig; nach Th. Wolf kehren in den Páramos der Cordilleren, in 3500 bis 4200 M. Höhe, die Hagelschauer oft täglich mehrere Male wieder. In Porto Alegre (30° s. Br.) ist Hagel häufig, in Mendoza (32° s. Br.) häufiger als Schnee; Troß erlebte hier 1855 im April und November Hagel mit Körnern wie Hühnereier. In den Pampas von Süd=

amerika kommen, nach Darwin, Hagelstürme vor, bei denen apfelgroße Hagel Strauße, Hirsche und andere große Thiere tödten.

Ueber Australien fehlen fast alle Nachrichten.

In hohen Breiten ist, nach Mohn, auf dem Meere Hagelfall selten, wogegen Schneegraupeln öfters vorkommen, die auch an der Westküste Grönlands und an den Nordküsten Europas nicht selten sind.

Aus der gegebenen Uebersicht schließt Fritz, „daß Hagelbildungen überall vorkommen, wo der Wasserdampf der Atmosphäre sich in größeren Mengen als Regen oder Schnee niederschlägt; daß entsprechend diesen Niederschlagsmengen die Hagelerscheinungen ab- oder zunehmen... Ferner, daß mit zunehmender Breite und mit der Höhe die Graupeln zu-, die eigentlichen Hagelbildungen abnehmen, während die Zahl der Hagelfälle mit großen Körnern gegen den Aequator hin zunimmt."

III.

Chemie und chemische Technologie.

Einige allgemeine theoretische Betrachtungen.

Die Benzolderivate.

Wir haben im vorigen Jahrgange dieses Jahrbuches ein Bild von den Vorstellungen zu entwerfen gesucht, welche man durch den Ausbau der sogenannten Strukturlehre über die Constitution der chemischen Verbindungen gewonnen hat, und haben zu dem Zwecke die Constitution einiger gesättigter und einiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe (Bd. 12, S. 245), ferner die Constitution einiger Alkohole (S. 253) und Fettsäuren (S. 261), wie sie im Sinne der Strukturlehre aufgefaßt wird, besprochen. Waren wir dabei wiederholt veranlaßt, auf mancherlei Unzulänglichkeiten der neuen Lehre, insbesondere auf die von Kolbe scharf markirten Schwächen derselben hinzuweisen, so glauben wir doch dem Wunsche unserer Leser zu entsprechen, wenn wir das flüchtig entworfene Bild einigermaßen dadurch zu vervollständigen suchen, daß wir auch die Constitution der sogenannten Benzolderivate im Sinne der Strukturlehre kurz erörtern, da gerade durch das eingehendere Studium dieser Verbindungen der Verbreitung der neuen Lehre in hohem Grade Vorschub geleistet wurde, und da andererseits die Gegner der Strukturlehre wichtige Argumente zur Bekämpfung derselben durch das Studium

der dem gleichen Gebiete angehörenden Verbindungen zu gewinnen suchen [1]).

Unseren Lesern wird aus unseren früheren Mittheilungen erinnerlich sein, daß eine sehr große Anzahl organischer Verbindungen, die man unter dem Namen „Fettkörper" zusammenfassen kann (die Fette, Fettsäuren, die ihnen entsprechenden Aldehyde, Alkohole, u. s. w.) als Derivate derjenigen Kohlenwasserstoffe betrachtet werden, welche der Sumpfgasreihe C_nH_{2n+2} angehören.

Die im Moleküle dieser Kohlenwasserstoffe, Ethane, enthaltenen Kohlenstoffatome denkt man sich auf die einfachste Weise untereinander verbunden, so daß die so entstehenden Kohlenstoffkerne die größtmögliche Summe von freien Affinitäten für die anzulagernden Wasserstoffatome übrig behalten. Ohne diese Kohlenstoffkerne zu zerstören, oder ohne daß angelagerte Wasserstoffatome austreten, ist es daher nicht möglich, andere Atome mit jenen Kohlenstoffatomen zu vereinigen.

Parallel mit der Sumpfgasreihe laufen noch einige andere Reihen von wasserstoffärmeren, als ungesättigt bezeichneten Kohlenwasserstoffen, C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2}, C_nH_{2n-4}, C_nH_{2n-6} (dieses Jahrbuch Bd. 12, S. 249), bei welchen man sich die zu einem Kerne vereinigten Kohlenstoffatome sämmtlich oder theilweise in mehrfacher gegenseitiger Bindung denkt, um die thatsächliche Möglichkeit zu erklären, daß sich ohne Austritt von Wasserstoffatomen andere Atome an das Molekül anlagern können. So kann sich der Kohlenwasserstoff Dipropargyl, C_6H_6, der einzige Vertreter der letztgenannten Reihe, mit acht Atomen Brom direct verbinden, welche Möglichkeit durch die Formel des Dipropargyls zum Ausdruck gelangt:

$$\begin{array}{l} CH_2.C{\equiv}CH \\ | \\ CH_2.C{\equiv}CH \end{array}.$$

Sein Octobromür, $C_6H_6Br_8$, ist als Derivat des der Sumpfgasreihe angehörigen Hexans, C_6H_{14}, aufzufassen. In letzter Linie bezeichnet man wohl alle von den genannten Reihen abgeleiteten Verbindungen als Derivate des Methans, CH_4.

---

[1]) Da einer der Herausgeber dieses Jahrbuches kurz vor dem Erscheinen dieses Bandes durch äußere Verhältnisse genöthigt wurde, die der Bearbeitung desselben zu widmende Zeit wesentlich zu beschränken, so hatte Herr Gustav Merz die Güte, den hier folgenden Abschnitt über die Benzolderivate zu bearbeiten.

Nun giebt es aber weiter eine sehr große Classe von **kohlenstoffreicheren Verbindungen**, welche man als Derivate des Kohlenwasserstoffs **Benzol**, C_6H_6 (isomer dem Dipropargyl), aufzufassen hat. Diese auch mit dem willkürlichen Namen **aromatische Verbindungen** bezeichneten Stoffe (viele davon sind durch aromatischen oder balsamischen Geruch ausgezeichnet), lassen sich in der That sämmtlich aus dem Benzol darstellen und umgekehrt in das letztere zurückverwandeln.

Alle aromatischen Stoffe haben denselben Kohlenstoffkern C_6 gemein, weil sie sämmtlich vom Benzol durch Ersetzung von Wasserstoffatomen desselben durch andere Elementaratome oder Atomgruppen (Radicale) abgeleitet werden. Es können die Wasserstoffatome des Benzols ersetzt werden durch einwerthige Atome, wie Cl, Br, J, aber auch durch mehrwerthige Atome, wobei diese zugleich noch andere Atome mit einführen, so daß in Wirklichkeit einwerthige Atomgruppen eintreten, wie (OH), (NO_2), (NH_2), ($SO_2.OH$), (C_nH_{2n+1}), (CH_2OH), (COH), (CO.OH), (CN) u. s. f.

Der **chemische Charakter des Benzolkerns** prägt sich besonders deutlich aus in der Leichtigkeit, mit welcher die noch am Benzolkern befindlichen Wasserstoffatome durch Chlor oder Brom, durch das Salpetersäureradical (NO_2) und durch den Schwefelsäurerest, Sulfoxyl ($SO_2.OH$), ersetzt werden können, und ferner in der chemischen Natur einiger Arten von Derivaten, nämlich der Hydroxylderivate oder **Phenole**, der sehr beständigen **Halogensubstitutionsprodukte**, der **Sulfonsäuren**, der **Nitro- und Amidoverbindungen** nebst den zwischen letzteren stehenden **Azo- und Diazoverbindungen**. An diesen Verbindungen wird auch die charakteristische Verschiedenheit der aromatischen Stoffe von den Sumpfgasderivaten ersichtlich. (Siehe weiter unten.)

Ueber die **Constitution des Benzolkerns** sind verschiedene Ansichten aufgestellt worden. Als den Thatsachen am besten entsprechend erscheint nach der Ansicht der meisten Chemiker auch heute noch die im Jahre 1866 von **Kekulé** ausgesprochene Hypothese[1]), nach welcher der **Benzolkern** als

---

[1]) Vergleiche: **Kékulé**, Lehrbuch der organ. Chemie.

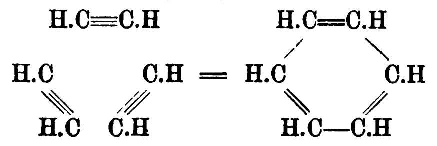
geschlossener Ring von abwechselnd ein- und zweiwerthig untereinander gebundenen Kohlenstoffatomen anzusehen ist, so daß in dem Benzol jedes Kohlenstoffatom mit einem Wasserstoffatom in Verbindung steht, also sechs Gruppen (CH) miteinander verbunden sind.

```
        H.C ═ C.H
       ╱ (6) (1) ╲
  H.C.(5)       (2)C.H
       ╲╲ (4) (3) ╱╱
        H.C — C.H
```

Hiermit ist zugleich die gleiche Bindungsweise und der gleiche Werth der sechs Wasserstoffatome ausgesprochen.

Wie man sieht, entspringt diese Hypothese aus der Valenztheorie und steht dieselbe ganz auf dem Boden der Lehre von der Atomverkettung. Als wichtigste Stützen dieser Hypothese pflegt man folgende Punkte zu betrachten:

1) Die Synthese des Benzols aus drei Molekülen Acetylen, H.C≡C.H, bei Rothgluth:



2) Für die geschlossene Kohlenstoffkette spricht die Thatsache, daß sich ein Molekül Benzol mit höchstens sechs Atomen Chlor oder Brom verbinden kann, während eine Verbindung C_6H_6 mit offenem Kerne acht Valenzen zur Anlagerung anderer Atome disponibel haben muß, wie sich bei dem Dipropargyl auch wirklich zeigt.

3) Viele Benzolderivate, namentlich die Benzolpolycarbonsäuren, z. B. $C_6H_4(CO.OH)_2$ können bis sechs Atome auf sie wirkenden nascirenden Wasserstoff aufnehmen, welche sich durch Halogene oder Sauerstoff unter Wiederherstellung der ursprünglichen Verbindung oft wieder abspalten lassen. Werden aber (auf anderen Wegen) an den Kohlenstoffkern des Benzols, wenn mit dem ersteren schon 6 einwerthige Atome oder Atomgruppen verbunden sind, noch 8 Wasserstoffatome angelagert, so entstehen Derivate der Sumpfgasreihe, welche sich nicht mehr

in einfacher Weise in Benzol oder Benzolderivate umwandeln lassen.

4) Kekulé's Annahme, daß die sechs Wasserstoffatome des Benzols völlig gleichwerthig seien, einen Grundpfeiler der ganzen Theorie, halten seine Anhänger für hinreichend unterstützt durch die Isomerieverhältnisse des Benzols. — Kékulé sah nämlich eine bestimmte Anzahl von Isomeriemöglichkeiten voraus, welchen sich die nachher bekannt gewordenen Thatsachen, wie man glaubt, zwanglos unterordnen lassen.

Wenn nur ein einziges Wasserstoffatom im Benzol durch ein bestimmtes Atom oder Radical ersetzt wird, könnte keine Isomerie möglich sein, und in der That kennt man bis jetzt kein Monosubstitutionsprodukt in mehr als einer Modification. Ebenso kennt man nur in einer einzigen Modification die Penta- und Hexasubstitutionsprodukte, unter der Voraussetzung, daß die substituirenden Atome oder Atomgruppen gleichartig sind. Dagegen müssen sich in den anderen Fällen bei mehrfachen Substitutionsprodukten Isomerieen ergeben, insofern auf die Eigenschaften derselben, ebenso wie bei den Sumpfgasderivaten, die relativen Orte der Substitutionsstellen influiren werden, und zwar wird die Anzahl der Isomerieen wachsen, wenn die Substituenten verschiedenartig sind. Von Bisubstitutionsprodukten kennt man meist drei, aber nicht mehr Isomere, so viel, als Kekulé voraussah. Es sind ferner durch die Theorie angezeigt und zum Theil auch bekannt: von den Trisubstitutionsprodukten drei Modificationen, wenn die Substituenten gleich, und sechs, wenn zwei derselben gleich und der dritte verschieden ist; von den Tetrasubstitutionsprodukten drei Isomere, wenn die substituirenden Atome gleich sind.

In üblicher Weise bezeichnet man die Kohlenstoffatome in der symbolischen Darstellung des Benzols, von einer beliebigen Substitutionsstelle ausgehend, mit Ziffern.

```
        H.C ══ C.H
       ╱ (6)  (1) ╲
   H.C(5)        (2)C.H
       ╲╲ (4)  (3) ╱╱
        H.C ── C.H
```

A. Bei den zweifachen Substitutionsprodukten hat man folgende drei Fälle:

a) Die Substitution findet an benachbarten Kohlenstoffatomen des Benzols statt, z. B. 1 und 2; die betreffenden Derivate werden als der Orthoreihe zugehörig bezeichnet.

b) Zwischen den Substitutionsorten, z. B. 1, 3, liegen einerseits eine, andererseits drei Gruppen (CH); die so gebildeten Produkte werden als Metaverbindungen bezeichnet.

c) Die Substitutionsstellen befinden sich an voneinander möglichst entfernten Kohlenstoffatomen, z. B. 1 und 4; Parastellung.

Bei den Orthoverbindungen könnte es möglicherweise einen Unterschied bedingen, ob die Substituenten die Stellungen 1, 2 oder 1, 6 haben, d. h. ob die mit ihnen verbundenen Kohlenstoffatome untereinander ein- oder zweiwerthig gebunden sind, und wenn die beiden Substituenten ungleich sind, wäre auch ein Unterschied zwischen den Metastellungen 1, 3 und 1, 5 denkbar. Bis jetzt sind aber mit Sicherheit noch nicht zwei isomere Ortho- und Metaverbindungen bekannt geworden.

B. Bei den dreifachen Substitutionsprodukten sind, bei Gleichartigkeit der Substituenten, folgende Fälle zu erwarten:

a) ein Produkt mit benachbarten Orten, z. B. 1, 2, 3,

b) ein Produkt mit nur einmal benachbarten Orten, z. B. 1, 2, 4; denkbar wäre eine Verschiedenheit bei der Stellung 1, 6, 4,

c) ein Produkt mit durchweg nicht benachbarten Stellungen, z. B. 1, 3, 5.

Verwickelter werden die Verhältnisse, wenn von den drei Substituenten nur zwei gleichartig, und noch mehr, wenn alle drei verschieden sind.

C. Bei den vierfachen Substitutionsprodukten mit gleichen Substituenten ist die Anzahl der denkbaren Isomericen genau so groß, wie bei den zweifachen.

Enorme Complicationen sind aber denkbar bei vier-, fünf- und sechsfachen Substitutionen, wenn die Substituenten theilweise oder sämmtlich ungleichartig sind.

Außerdem steigert sich die Anzahl der Isomeriefälle noch durch die Substitution in kohlenstoffhaltigen Seitenketten und durch die Isomerie der eintretenden Alkoholradicale.

Bestimmung des chemischen Ortes.

Wenn überhaupt die Kekulé'sche Hypothese über die Ursache der Isomerien der Benzolderivate angenommen wird, so muß es sich bei der Bestimmung oder Einreihung der wirklich bestehenden Verbindungen darum handeln, die gegenseitige Bindungsweise derjenigen Kohlenstoffatome festzustellen, welche mit den im Benzol als Substituenten auftretenden Atomen oder Atomgruppen verbunden sind. Gewöhnlich bezeichnet man als Zweck dieser Untersuchung die Ermittelung derjenigen Kohlenstoffatome im Benzol, mit welchen die Substituenten in Verbindung stehen, oder der relativen Orte, welche die ersetzten Wasserstoffatome im Symbol für das Benzol eingenommen haben. Bei der Gleichwerthigkeit der Wasserstoffatome des letzteren erlangt diese Feststellung natürlich dann erst einen Sinn, wenn mindestens zwei Wasserstoffatome ersetzt sind, und es ist dieselbe gerade für die zweifachen Substitutionsproducte von besonderer Wichtigkeit.

Das Wesen dieser sogenannten Ortsbestimmung besteht darin, daß zunächst für bestimmte Benzolderivate (gewissermaßen die Orientirungspunkte) durch Speculationen eigenthümlicher Art die Stellung der vertretenen Wasserstoffatome festzustellen gesucht wird, und daß man dann mit diesen ihrer Constitution nach bekannten Stoffen alle übrigen aromatischen Verbindungen in genetischen Zusammenhang zu bringen sucht, indem man durch einfache chemische Umsetzungen (oft durch eine längere Reihe solcher) die letzteren aus den ersteren darstellt oder in die ersteren umwandelt.

Was den ersten grundlegenden theoretischen Theil der Ortsbestimmung anlangt, so gelten als ihrer Constitution nach am besten bekannt und werden deshalb als Grundlagen benutzt, die drei Phtalsäuren bez. die drei Oxybenzoësäuren, die drei Bibrombenzole und die die drei Diamidobenzole. Es muß aber zugegeben werden, daß schon bei der Ortsbestimmung dieser Körper oft scharfe

Beweise fehlen und statt derselben nur Plausibilitätsgründe sprechen. Die Aufgabe des zweiten praktischen Theiles, die Verknüpfung aller übrigen aromatischen Stoffe mit den soeben angeführten wird wenigstens der Hauptsache nach als gelöst betrachtet, insofern sich die auf verschiedenen Wegen und für verschiedenartige Verbindungen gewonnenen Resultate gegenseitig wenigstens im Allgemeinen zu unterstützen scheinen. Aber auch die Lösung dieser Aufgabe ist nicht frei von Einwänden, weil die hierbei nothwendige Voraussetzung, daß bei der Umwandlung der Verbindungen ineinander, also bei der Ersetzung des einen Substituenten durch einen anderen, dieselbe Substitutionsstelle erhalten bleibt, in zahlreichen Fällen sich nicht bestätigt. Es finden unzweifelhaft in vielen Fällen sogenannte Ortsveränderungen, d. h. molekulare Umlagerungen oder Atomwanderungen im Moleküle statt, welche sich der Controle entziehen. So kommt es vor, daß ein und dasselbe Ausgangsmaterial, nach verschiedenen Methoden behandelt, und durch verschiedene Zwischenproducte hindurch zu verschiedenen Säuren der Formel $C_6H_4(CO.OH)_2$ führt. Namentlich die bei höherer Temperatur verlaufenden Reactionen liefern häufig Producte, deren Constitution eine andere als die der Ausgangsverbindungen ist; deshalb benutzt man z. B. die Umsetzungen, welche durch Schmelzen mit Kali entstehen, jetzt nicht mehr zu Schlüssen für die Ortsbestimmung. Aber auch bei verhältnißmäßig niederen Temperaturen kommen solche den Erwartungen widersprechende Umsetzungen vor, z. B. die Bildung von Phenolparasulfonsäure aus Phenolorthosulfonsäure bei etwa 100^0 und die Verwandlung der Salicylsäure (Orthooxybenzoësäure) in Paraoxybenzoësäure beim Erhitzen des normalen Kalisalzes der ersten auf 220^0. (Siehe Bd. 11, S. 370).

Im Allgemeinen läßt sich sagen, daß die Ortsbestimmungen namentlich bei den zweifachen und einigen der dreifachen Substitutionsprodukte bis zu einem gewissen Grade der Annehmbarkeit sich ausführen lassen, daß dieselben aber bei Weitem nicht die Sicherheit erlangen, wie die Strukturermittelnngen bei vielen einfacher zusammengesetzten Sumpfgasderivaten. Es wird die „Stellungsfrage" der aromatischen Körper gegenwärtig sehr eifrig diskutirt; die Anschauungen der Chemiker gehen aber zum Theil sehr weit auseinander, und es wird für eine und die-

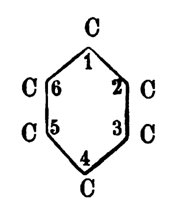
selbe Verbindung oft ganz verschiedene Stellung der substituirenden Atome angenommen.

Es sollen nun auch einige der Speculationen, durch welche man Grundlagen für die Ortsbestimmung zu gewinnen gesucht hat, näher angeführt werden, wobei ein Werkchen von Ladenburg „Theorie der aromatischen Verbindungen" (1876, Braunschweig, Vieweg & Sohn) benutzt worden ist, in welchem nebst kurzer Andeutung des genetischen Zusammenhangs der Derivate eine tabellarische Einreihung der wichtigsten zweifachen Substitutionsprodukte des Benzols nach den drei möglichen Kategorieen enthalten ist.

Nothwendige Voraussetzungen für alle diese Speculationen sind zunächst folgende zwei Sätze: daß sämmtliche sechs Wasserstoffatome im Benzol einander gleichwerthig sind, und daß es im Benzol zwei Wasserstoffatompaare giebt, welche einem fünften Atom gegenüber symmetrisch liegen; nur dann sind die oben angeführten, von der Theorie vorhergesehenen und auch in der Wirklichkeit vorgefundenen Isomerieverhältnisse begreiflich. Die soeben gebrauchten, der Kürze wegen eingeführten Ausdrucksweisen erfordern eine Erläuterung. Man bezeichnet gewisse in einem Moleküle enthaltene Wasserstoffatome a, b, c u. s. w. in dem Falle als einander gleichwerthig, wenn eine und dieselbe Verbindung sich bildet, möge a oder b oder c u. s. w. durch einen und denselben Substituenten ersetzt werden. Anders ausgedrückt, haben diese Wasserstoffatome gleiche Funktion im Molekül oder stehen dieselben in gleicher Beziehung zu den anderen Atomen. Die Valenztheorie sucht derartige Thatsachen dadurch zu erklären, daß sie annimmt, es seien solche Wasserstoffatome in gleicher Weise an die anderen Atome gebunden. Ferner bezeichnet man zwei Wasserstoffatome b und c als ein symmetrisches Paar einem dritten Wasserstoffatom a gegenüber, wenn nach schon erfolgter Substitution von a es ganz gleichen Erfolg hat, d. h. eine und dieselbe Verbindung sich bildet, wenn nun noch b oder statt dessen c durch einen und denselben Substituenten vertreten wird.

Kekulé setzte die Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols voraus, ohne dieselbe zu begründen, und ohne daß dieselbe in seinem „Sechseck" ganz zur Anschauung

käme. Mit dem Kohlenstoffatom 1 sind in seiner Formel die Kohlenstoffatome 2 und 6 nicht in gleicher Weise verbunden, so daß dem Kohlenstoffatom 1 gegenüber die Wasserstoffatome 2 und 6 nicht ganz gleichwerthig erscheinen, oder wie man sich ausdrückt, symmetrisch gestellt sind. Etwas Aehnliches gilt von den Wasserstoffatomen 3 und 5 gegenüber dem Atom 4 und auch dem Atom 1. Die Folge hiervon würde aber, wie oben schon hervorgehoben, die Möglichkeit von mehr Isomerieen bei den zwei= und dreifachen Substitutionen sein, als die Theorie andeutet und als man in Wirklichkeit kennt. Ueber diese Schwierigkeiten sucht man hinwegzukommen, indem man entweder annimmt, daß die doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome bei Betrachtungen über Isomerie absolut dieselbe Rolle wie einfache Bindung spielt, oder indem man das Symbol für den Benzolkern in der nebenstehenden Weise vereinfacht, so daß der Kohlenstoff nur mit drei Valenzen thätig erscheint. Der in dieser Beziehung von Ladenburg[1]) gegen die Benzolformel geltend gemachte Einwand wurde von Kekulé[2]) dadurch zu beseitigen gesucht, daß er eine mechanische Interpretation des Begriffs Valenz gab, wonach „die Werthigkeit die relative Anzahl der Stöße bedeutet, welche ein Atom in der Zeiteinheit durch andere Atome erfährt.“ So wie die Moleküle der Körper in steter Bewegung angenommen werden müssen, denkt sich nämlich Kekulé auch die Atome selbst innerhalb der einzelnen Moleküle in einer oscillirenden Bewegung gegeneinander begriffen. Die Atome, welche zu einem Molekül einer chemischen Verbindung vereinigt sind, prallen nun bei ihrem Hin= und Herschwingen aneinander an und zwar hängt die Zahl der Stöße, welche sie in der Zeiteinheit erleiden, direkt von ihrer Schwingungszahl, d. h. also von ihrer Valenz ab. Ein vierwerthiges Atom erleidet vier Stöße in der gleichen Zeit, in welcher ein einwerthiges einmal gestoßen wird, und der vierwerthige Kohlenstoff kann gerade deshalb vier einwerthige Wasserstoffatome binden, weil er vermöge seiner viermal so



[1]) Ber. d. deusch. chem. Gesellsch. 1869. S. 140.
[1]) Liebig's Annalen, 162, S. 87.

großen Schwingungszahl im Stande ist, in der Zeiteinheit mit vier verschiedenen Wasserstoffatomen zusammenzustoßen. Sind zwei Kohlenstoffatome einfach gebunden, so prallen sie in der Zeiteinheit einmal aneinander, während doppelt gebundene Kohlenstoffatome in derselben Zeit zweimal aneinander prallen. Indem Kekulé diese Vorstellung auf das Benzol überträgt, kommt er zu der Ansicht, daß in der ersten Zeiteinheit jedes Kohlenstoffatom mit einem der benachbarten, in der zweiten Zeiteinheit dagegen mit dem anderen der benachbarten Kohlenstoffatome in doppelter Bindung ist, eine Annahme, die nahezu gleichbedeutend mit der Annahme von dreiwerthigem Kohlenstoff im Benzol erscheint. Ladenburg kommt in seiner „Theorie der aromatischen Verbindungen" zu dem Schluß, daß nur die früher von Claus[1]) gelegentlich erwähnte Prismenformel allen Anforderungen an eine Benzolformel genügt, doch müssen wir uns versagen, hierauf näher einzugehen. Ladenburg (a. a. O.) sucht die oben angeführten beiden so nothwendigen, aber bisher nur vorausgesetzten Sätze dadurch zu stützen, daß er dieselben auf induktivem Wege aus den Thatsachen ableitet. Zunächst sucht er die Gleichwerthigkeit von vier Wasserstoffatomen des Benzols zu beweisen. Das gewöhnliche Phenol, $C_6H_5.OH$, des Steinkohlentheers läßt sich durch Bromphosphor in Brombenzol, $C_6H_5.Br$, und dieses durch Natrium und Kohlensäure in Benzoësäure, $C_6H_5.COOH$, überführen; man muß daher annehmen, daß die Gruppe (OH) im Phenol und die Gruppe (COOH) in der Benzoësäure denselben Wasserstoff a des Benzols vertreten. Die drei Oxybenzoësäuren haben die Formel $C_6H_4(OH)(COOH)$, sie sind zweifache Substitutionsprodukte des Benzols, bei denen, weil aus allen Benzoësäure gewonnen werden kann, die Gruppe (COOH) ebenfalls den Wasserstoff a vertritt. Die Verschiedenheit der drei Oxybenzoësäuren rührt nach der Valenztheorie daher, daß die Gruppe (OH) drei gegen das Wasserstoffatom a verschiedengestellte Wasserstoffatome b, c und d ersetzt. Nun lassen sich aber aus diesen drei Oxybenzoësäuren sehr leicht Phenole, $C_6H_5.OH$, gewinnen, bei denen also die Gruppe (OH) die Wasserstoffatome b, c und d

[1]) Theoretische Betrachtungen und deren Anwendung zur Systematik der organ. Chemie. Freiburg 1867, S. 207.

vertritt. Ein genaues Studium der Eigenschaften dieser Phenole hat aber ihre volle Uebereinstimmung mit dem gewöhnlichen Phenol des Theers und dadurch die Gleichwerthigkeit der vier Wasserstoffatome a, b, c, d im Benzol ergeben.

Ferner führt Ladenburg auf verschiedenen Wegen den Nachweis, daß im Benzol einem Wasserstoffatom gegenüber zwei symmetrische Wasserstoffatompaare existiren. Nur einer dieser Beweise sei hier wiedergegeben: „Nach Hübner und Petermann[1]) liefert die aus Benzoësäure gewonnene Brombenzoësäure durch Salpetersäure zwei Nitrobrombenzoësäuren, welche beide durch Reduction dieselbe Amidobenzoësäure (nämlich Anthranilsäure) erzeugen. Daraus folgt, daß für den in der Benzoësäure durch (COOH) vertretenen Wasserstoff ein symmetrisches Wasserstoffatompaar existirt. Denn wenn dieselbe Brombenzoësäure, $C_6H_4.Br.COOH$, zwei Nitrobrombenzoësäuren liefert, so müssen offenbar gleichzeitig zwei verschiedene Wasserstoffatome a und b durch NO_2 vertreten werden, so daß wir für die beiden Nitrobrombenzoësäuren die Formeln

$$C_6H_3.\overset{a}{N}O_2.Br.COOH \text{ und } C_6H_3.\overset{b}{N}O_2.Br.COOH$$

erhalten. Sollen die daraus erhaltenen Amidobenzoësäuren

$$C_6H_4.\overset{a}{N}H_2.COOH \text{ und } C_6H_4.\overset{b}{N}H_2.COOH$$

identisch sein, so ist dies nur möglich, wenn die Wasserstoffatome a und b zu dem durch (COOH) vertretenen symmetrisch sind.

Nun geht aus einer anderen Versuchsreihe hervor, daß für dasselbe Wasserstoffatom noch ein symmetrisches Wasserstoffatompaar existirt.

Wroblevsky[2]) hat mitgetheilt, daß das aus Acetparatoluidin, $C_6H_4.(NH.C_2H_3O).CH_3$, erhaltene Bromacettoluid, $C_6H_3.Br.(NH.C_2H_3O).CH_3$, durch Salpetersäure eine Nitroverbindung, $C_6H_2.Br.NO_2.(NH.C_2H_3O)CH_3$, erzeugt, die durch Kali Nitrobromtoluidin, $C_6H_2.NO_2.Br.NH_2.CH_3$, liefert. Durch salpetrige Säure und Alkohol gewinnt man daraus Nitrobromtoluol, $C_6H_3.NO_2.Br.CH_3$, aus diesem durch Reduction Bromtoluidin, $C_6H_3.Br.NH_2.CH_3$, und schließlich ein Toluidin, $C_6H_4.NH_2.CH_3$, aus dem mittelst Verwandlung in Diazover-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 149, S. 129.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8, S. 573.



bindung und Behandlung mit Brom Bromtoluol, $C_6H_4.Br.CH_3$, entsteht. Dieses ist identisch mit dem Bromtoluol, das aus dem oben erwähnten Bromacettoluid, $C_6H_3.Br.(NH.C_2H_3O)CH_3$, erhalten wird, wenn man die Gruppe $(NH.C_2H_3O)$ durch H ersetzt. Nun steht aber offenbar das Brom in dem letzteren an der Stelle eines anderen Wasserstoffatoms, als in dem Bromtoluol, welches aus Nitrobromtoluol gewonnen wurde. Denn aus diesem letzteren entsteht es durch Vertretung der Gruppe NO_2 und diese wird eingeführt, nachdem das H-Atom, das in dem nach der anderen Methode dargestellten Bromtoluol durch Br vertreten ist, durch dieses Element bereits ersetzt war. Also auch hier dürfen wir den Schluß auf das Vorhandensein eines symmetrischen Wasserstoffatompaares ziehen, und zwar ist dasselbe symmetrisch gegen den im Toluol, $C_6H_5.CH_3$, durch CH_3 vertretenen Wasserstoff. Dieser ist aber identisch mit dem in der Benzoësäure durch (COOH) vertretenen, da bekanntlich Toluol durch Oxydation diese Säure liefert. Daß dieses hier nachgewiesene symmetrische Wasserstoffatompaar nicht mit dem früheren als existent erhärteten identisch ist, geht daraus hervor, daß das hier besprochene Bromtoluol durch Oxydation eben jene Brombenzoësäure bildet, von der Hübner und Petermann bei ihren Versuchen ausgingen und welche der Oxybenzoësäurereihe (Metareihe) angehört, während die daraus gewonnenen Nitrobrombenzoësäuren und Amidobenzoësäure der Salicylsäure (Orthoreihe) entsprechen.“ Weiterhin sagt Ladenburg: „Von vier Wasserstoffatomen im Benzol ist bereits oben die Gleichwerthigkeit nachgewiesen worden, und zwar dadurch, daß gezeigt wurde, daß die aus den Oxybenzoësäuren darstellbaren Phenole untereinander und mit dem gewöhnlichen Phenol identisch sind. Dort ist weiter berichtet worden, daß man von dem letzteren direkt zur Benzoësäure übergehen kann. Daraus folgt also, daß das Wasserstoffatom a, das im Phenol des Theers durch (OH) vertreten ist, in der Benzoësäure durch (COOH) substituirt ist. In den drei Oxybenzoësäuren stehen die Gruppen (OH) an drei davon und untereinander verschiedenen Wasserstoffatomen b, c und d (weil nur dann die Verschiedenheit der drei Säuren möglich ist). Unter diesen darf aber kein gegen a symmetrisches Wasserstoffatompaar vorkommen, da sonst bei ihrer Vertretung durch dieselbe Atomgruppe keine drei von einander verschiedenen

Oxybenzoësäuren entstehen könnten. Da nun aber, wie oben nachgewiesen wurde, gerade für dieses Wasserstoffatom a, das in der Benzoësäure vertreten ist, noch zwei symmetrische Wasserstoffatompaare existiren, so giebt es also noch zwei Wasserstoffatome e und f, die mit zweien der obigen drei (b, c und d) jene zwei symmetrischen Wasserstoffatompaare bilden, d. h. e und f, wenn sie durch (OH) vertreten sind (a immer noch durch (COOH) vertreten gedacht), liefern zwei mit zwei der bekannten Oxybenzoësäuren identische Säuren. Daraus folgt, daß die Phenole, welche (OH) an Stelle von e und f enthalten, auch wieder mit dem gewöhnlichen Phenol identisch sind, und daraus der Nachweis der Gleichwerthigkeit aller Benzolwasserstoffatome."

Was nun die Versuche zur Gewinnung von Grundlagen für die Ortsbestimmung selbst anlangt, so hatte sich schon Kekulé [1]) darum bemüht, insofern er in seiner ersten Abhandlung die Ansicht aussprach, daß beim Eintritt eines zweiten Bromatoms in das Monobrombenzol dieses zweite Bromatom die Nähe des ersten vermeiden und einen möglichst entfernten Ort aufsuchen wird. Diese später auch wieder fallengelassene Ansicht wurde besonders von Baeyer [2]) bekämpft, mit dem Hinweise darauf, daß aus Aethylchlorid, ClH_2C-CH_3, durch weitere Einwirkung von Chlor nicht Aethylenchlorid, ClH_2C-CH_2Cl, sondern Aethylidenchlorid, Cl_2HC-CH_3, entsteht. Daß eine Möglichkeit bestehe, auf experimentellem Wege die „chemischen Orte" zu bestimmen, wurde zuerst 1867 von Körner ausgesprochen, aber erst später lieferte derselbe in einer ausführlichen Arbeit eine wirkliche Grundlage für die Ortsbestimmungen, indem er experimentell die Stellung der Bromatome in den drei Bibrombenzolen, $C_6H_4Br_2$, nachzuweisen suchte.

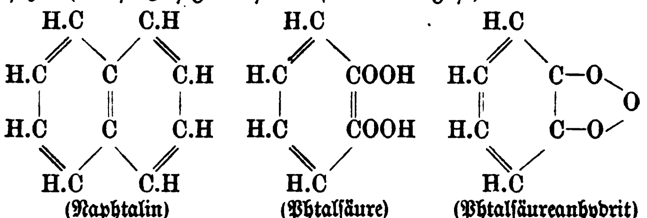
Als sehr sicher festgestellt nimmt man meist die Constitution der drei Benzoldicarbonsäuren, $C_6H_4(COOH)_2$, an und zwar rechnet man die Phtalsäure der Ortho-, die Isophtalsäure der Meta- und die Terephtalsäure der Parareihe zu.

Für die Orthostellung der Carboxylgruppen in der Phtal-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **137**, S. 174.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 5, S. 84.



säure spricht nach den Untersuchungen Gräbe's[1]) die Entstehung derselben durch Oxydation des Naphtalins, $C_{10}H_8$, in welchem man eine Vereinigung von zwei Benzolkernen mit zwei gemeinschaftlichen und benachbarten Kohlenstoffatomen annimmt; ferner die Analogie derselben mit Bernsteinsäure und Maleïnsäure in der Bildung ihres Anhydrits durch bloßes Erhitzen (welche Fähigkeit ihren Isomeren abgeht)



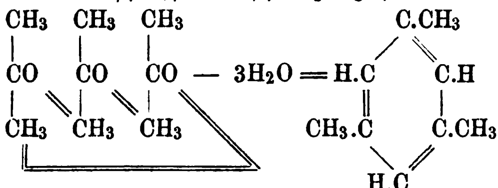
(Naphtalin) (Phtalsäure) (Phtalsäureanhydrit)

und endlich die im Vergleich zu ihren Isomeren sehr leichte totale Oxydirbarkeit durch Chromsäure zu Kohlensäure und Wasser. Diese letztere Eigenschaft scheint überhaupt allen Orthosubstitutionsprodukten eigen zu sein, in welchen die Substituenten entweder Sauerstoff- oder Kohlenstoffradikale sind. Sie entspricht der allgemeinen Erscheinung, daß Sauerstoffwirkungen an Kohlenstoffkernen am leichtesten dort angreifen, wo letztere entweder mit Sauerstoff selbst oder mit Carboxyl schon verbunden sind, namentlich wenn an jenen Stellen gleichzeitig auch noch zweiwerthige Bindung benachbarter Kohlenstoffatome auftritt. Die mit oben Gesagtem zusammenhängende, von Gräbe[2]) schon früher ausgesprochene Vermuthung, daß auch im Chinon, $C_6H_4.O_2$, die beiden Sauerstoffatome an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden seien, hat sich durch spätere Untersuchungen als unrichtig erwiesen.

Die Metastellung der Carboxylgruppen in der Isophtalsäure ergiebt sich als die wahrscheinlichste hauptsächlich aus der Darstellbarkeit dieser Säure aus dem Mesitylen, $C_6H_3(CH_3)_3$. Dieser Kohlenwasserstoff, nach Fittig's Untersuchungen ein trimethylirtes Benzol, kann durch Condensation dreier Moleküle Aceton, $CH_3—CO—CH_3$, beim Destilliren des letzteren mit

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **149**, S. 22.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **137**, S. 63.

Schwefelsäure unter Austritt von drei Molekülen Wasser erhalten werden. Bayer [1]) nahm nun an, daß die drei Acetonmoleküle sich hierbei ganz gleichartig verhalten, indem die eine Methylgruppe je eines Moleküls unberührt bleibt, während die andere zwei Wasserstoffatome an das Sauerstoffatom eines anderen Moleküls abgiebt. So denkt er sich die drei Acetone zu einer in sich geschlossenen Kette vereinigt, zu einem Benzol, in welches drei Methyle symmetrisch eingefügt sind.



Diese Hypothese ist denn auch später durch Ladenburg's vergleichende Untersuchungen einiger Mesitylenderivate bestätigt worden, insofern derselbe nachwies, daß alle drei dem Benzolkern angehörigen Wasserstoffatome des Mesitylens einander gleichwerthig sind. Seine Deductionen (a. a. O.) sind folgende: „Nennen wir diese Wasserstoffatome a, b, c, nehmen wir an, in dem von Hofmann entdeckten Dinitromesitylen, $C_6H.(NO_2)_2.(CH_3)_3$, seien davon a und b durch NO_2-Gruppen vertreten, und es werde bei dem Uebergang dieses Körpers in das Maule'sche Nitromesidin die NO_2-Gruppe bei b reducirt, so haben wir für letzteres die Formel

$$C_6(CH_3)_3.\overset{a}{N}O_2.\overset{b}{N}H_2.\overset{c}{H}.$$

Nun läßt sich aber daraus sehr leicht eine Acetverbindung gewinnen, die durch abermalige Behandlung mit Salpetersäure ein Dinitroacetmesidin liefert, offenbar von folgender Formel:

$$C_6(CH_3)_3.\overset{a}{N}O_2.(NH.\overset{b}{C}_2H_3O)\overset{c}{N}O_2.$$

Dieses wurde durch Behandlung mit HCl in Dinitromesidin und letzteres durch salpetrige Säure und Alkohol in Dinitromesitylen von der Formel

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 140, S. 306.

$$C_6(CH_3)_3\overset{a}{NO_2}.\overset{b}{H}.\overset{c}{NO_2}$$

verwandelt. Da ich nun bestimmt zeigen konnte, daß das so gewonnene Dinitromesitylen mit dem ursprünglichen identisch ist, so war dadurch die Identität der Wasserstoffatome b und c erwiesen. Ich zeigte nun weiter, daß das von Fittig und Storer[1]) aus dem Mesitylen durch Salpetersäure gewonnene Nitromesitylen auch aus dem Nitkomesidin darstellbar sei, indem man darin nach Grieß' Methode die NH_2-Gruppe durch H ersetzt. Daraus geht hervor, daß diesem Mononitromesitylen die Formel zugehört:

$$C_6(CH_3)_3.\overset{a}{NO_2}.\overset{b}{H}.\overset{c}{H}.$$

Durch Reduction erhält man daraus Mesidin, $C_6H_2.NH_2.(CH_3)_3$, und dieses geht durch Eisessig in Acetmesidin über, welches durch Salpetersäure in Nitroacetmesidin verwandelt wird. Diesem letzteren müssen wir eine der beiden Formeln zulegen:

$$C_6(CH_3)_3.(NH.\overset{a}{C_2}H_3O).\overset{b}{NO_2}.\overset{c}{H}$$

oder

$$C_6(CH_3)_3.(NH.\overset{a}{C_2}H_3O)\overset{b}{H}.\overset{c}{NO_2},$$

die aber der oben bewiesenen Gleichwerthigkeit der Wasserstoffatome b und c wegen identisch sind. Dieses Nitroacetmesidin geht beim Erhitzen mit HCl in gewöhnliches Maule'sches Nitromesidin über, dessen Formel

$$C_6(CH_3)_3.\overset{a}{NH_2}.\overset{b}{NO_2}.\overset{c}{H}$$

daher identisch sein muß mit der oben für diesen Körper gegebenen

$$C_6(CH_3)_3.\overset{a}{NO_2}.\overset{b}{NH_2}.\overset{c}{H},$$

d. h. es müssen also auch die Wasserstoffatome a und b und daher alle drei dem Benzolkern angehörigen Wasserstoffatome des Mesitylens gleichwerthig sein. Durch diesen Nachweis ist wenigstens ein Theil der Baeyer'schen Hypothese erwiesen: es zeigt sich nämlich, daß die Methylgruppen im Mesitylen in gegenseitiger Metastellung (1, 3, 5) stehen müssen, da nur unter diesen Umständen jener eben bewiesene Satz erfüllt ist."

Aus dem Mesitylen erhält man nun durch Oxydation die Mesitylensäure, $C_6H_3.(CH_3)_2.COOH$, welche mit Kalk

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 147, S. 1.

destillirt Isoxylol, $C_6H_4.(CH_3)_2$, liefert. Giebt man dem Carboxyl in der Mesitylensäure die Stellung 5, so ist die Stellung der Methyle in derselben, also auch im Isoxylol 1, 3, und da das Letztere bei der Oxydation mit Chromsäure nur Isophtalsäure liefert, so ist für das Isoxylol und die Isophtalsäure die Metastellung erwiesen.

Diese Deductionen als richtig vorausgesetzt, bleibt für die Terephtalsäure lediglich die Parastellung übrig. Die Richtigkeit dieser Annahme läßt sich aber nach Ladenburg auch beweisen. Längst schon gilt für erwiesen, daß Terephtalsäure und Paraoxybenzoësäure, $C_6H_4.OH.COOH$, zu einer Reihe von Benzolderivaten gehören. „Ganz sicher und bestimmt läßt sich aber der Nachweis führen, daß sich in der Paraoxybenzoësäure die (OH)-Gruppe zu dem Carboxyl in der Parastellung befindet. Es geht dies aus den schon citirten Versuchen von Hübner und Petermann hervor, aus denen oben bereits die symmetrische Stellung zweier Wasserstoffatome bewiesen wurde. Dort wurde gezeigt, daß aus gewöhnlicher, der Oxybenzoësäure entsprechender Metabrombenzoësäure durch Nitriren zwei Nitrobrombenzoësäuren entstehen, die durch Reduction dieselbe Orthoamidobenzoësäure, der Salicylsäure zugehörig, bilden. Daraus folgt zunächst, daß dem durch Carboxyl in der Benzoësäure vertretenen H gegenüber zwei H-Atome in der der Salicylsäure entsprechenden Orthostellung existiren. Aus der Thatsache aber, daß zunächst zwei Nitrobrombenzoësäuren entstehen, folgt weiter, daß das Bromatom den eingetretenen Gruppen (NO_2) nicht symmetrisch gegenüber steht. Da nun aber, wie oben erwiesen, zwei H-Atome existiren, für welche jenes Symmetriegesetz gleichzeitig Geltung hat, so muß noch ein H-Atom vorkommen, bei dessen Vertretung durch (OH) weder Oxybenzoësäure, noch Salicylsäure entsteht. Das ist offenbar der in der Paraoxybenzoësäure durch (OH) vertretene Wasserstoff, und es ist so gezeigt, daß diese Säure zur Parareihe gehört, daß ihre Bezeichnung 1, 4 wird, und daß die zwei in derselben vertretenen H-Atome in einer nur einmal im Benzol vorkommenden Beziehung stehen."

Zum Schluß sei noch angeführt, wie Grieß[1]) verfährt,

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874. S. 1226.

um eine vollständige Grundlage für die Ortsbestimmung zu schaffen.

Auch Grieß geht davon aus, daß es nur sechs isomere Trisubstitutionsprodukte des Benzols geben kann, wenn zwei der eingetretenen Atome gleicher Natur sind und das dritte davon verschieden ist. Grieß hat nun aus Orthonitrobenzoësäure, $C_6H_4.NO_2.COOH$, durch Behandlung mit Salpeter-Schwefelsäure drei verschiedene Dinitrobenzoësäuren, $C_6H_3(NO_2)_2.COOH$, gewonnen. Von diesen schmilzt eine bei 177° und sie liefert durch Reduction die sogenannte Diamidobenzoësäure, $C_6H_3(NH_2)_2.COOH$, aus welcher durch Destillation das bei 140° schmelzende Diamidobenzol oder Phenylendiamin, $C_6H_4(NH_2)_2$, gewonnen wird. Die zweite Dinitrobenzoësäure schmilzt bei 179° und liefert durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure sofort das bei 63° schmelzende Phenylendiamin. Endlich entsteht eine bei 202° schmelzende Dinitrobenzoësäure, welche auch mit Zinn und Salzsäure in das bei 63° schmelzende Phenylendiamin übergeht. Eine vierte Dinitrobenzoësäure ist die von Cahours aus Metanitrobenzoësäure dargestellte bei 204° schmelzende Verbindung. Dieselbe wurde von Voit in die zugehörige Diamidoverbindung verwandelt und aus deren Barytsalz entsteht nach Wurster und Ambühl durch Destillation mit Aetzbaryt auch wieder das bei 63° schmelzende Phenylendiamin. Die fünfte und sechste Dinitrobenzoësäure sind nun allerdings unbekannt, dagegen sind die ihnen entsprechenden Diamidobenzoësäuren von Grieß unter der Bezeichnung β und γ beschrieben worden und beide liefern bei der trocknen Destillation das bei 99° schmelzende Phenylendiamin. Hier ist also nachgewiesen, daß das bei 140° schmelzende Phenylendiamin einer Diamidobenzoësäure, das bei 99° schmelzende Diamidobenzol zwei Diamidobenzoësäuren und das bei 63° schmelzende Phenylendiamin drei Diamidobenzoësäuren entspricht. Daraus folgt unmittelbar, daß das bei 140° schmelzende Phenylendiamin der Parareihe (1,4), das bei 99° schmelzende der Orthoreihe (1,2) und das bei 63° schmelzende der Metareihe (1,3) zugehört.

In dem vorstehenden Abriß der jetzt herrschenden Ansicht über die Constitution der Benzolderivate im Sinne der Strukturlehre ist wohl hervorgetreten, in wie weit sich die Anhänger dieser Theorie selbst von derselben befriedigt fühlen und es ist betont worden, daß diese Lehre besonders zur Erklärung der einschlägigen Isomerieerscheinungen für zureichend erachtet wird. Ob und in wie weit dem wirklichen Fortschritt der Wissenschaft durch dieselbe Vorschub geleistet worden, mag die Zukunft entscheiden; daß aber auf dem Boden und unter der Leitung dieser Theorie eine außerordentliche Fruchtbarkeit an neuen Entdeckungen, eine Fülle von neuem Material gerade in diesem Gebiete der organischen Chemie sich entfaltet hat, ist wohl nicht zu bezweifeln. Uebrigens bekennen wir uns zu Ladenburg's Ansicht, „daß in einer Wissenschaft logische Deductionen aus einer, wenn auch schwachen Hypothese hervorgegangen, wenn sie, wie das hier der Fall ist, direkt durch die Thatsachen bestätigt werden können, ihre Bedeutung haben und selbst beibehalten, wenn ihre Grundlage erschüttert oder gar bei Seite geschoben ist. Häufig findet sich dann eine neue Form für dieselben, unter der sie auch bei anderem Ausgangspunkt brauchbar werden."

So wenige Stimmen es auch sind, welche sich gegen die herrschende Ansicht erheben, so ist doch der Einfluß derselben bemerklich genug, um so mehr, je gewichtiger dieselben sind. Wir nennen Kolbe und Berthelot als Diejenigen, welche besonders muthvoll, mit Zuversicht und Ausdauer gegen die herrschende Strömung ankämpfen. Für äußerst beachtenswerth halten wir die Ansichten Kolbe's über die chemische Constitution der aromatischen Verbindungen und wir verweisen in dieser Beziehung ganz besonders auf zwei Veröffentlichungen [1]) Desselben, aus welchen wir die nachstehende Wiedergabe der Grundzüge seiner Ansichten geschöpft haben.

Kolbe erklärt sich als Gegner der besonders von Kekulé entwickelten Lehre von der Atomverkettung. Im Gegensatz zur letzteren, welche in erster Linie der Valenz der Atome Rechnung trägt und den Werth der Atome als Bestandtheile eines Mole-

---

[1]) H. Kolbe, über die chemische Constitution der organ. Kohlenwasserstoffe, Braunschweig, Vieweg & Sohn; und: „Chemische Constitution des Benzols und Phenols und einiger Derivate derselben". Journ. f. prakt. Chemie. 1876. S. 347.

küls hauptsächlich nach dem Sättigungsvermögen derselben abmißt, will Kolbe das Hauptgewicht vielmehr auf die Funktionen der Atome im Molekül und zumal auf die Rollen, welche die Radicale spielen, gelegt wissen. Was das Benzol anlangt, so erachtet er, und dies ist das augenfälligste Unterscheidungsmerkmal seiner Ansicht, die sechs Wasserstoffatome des Benzols nicht als gleichwerthig, und er bezeichnet in dieser Beziehung die oben mitgetheilten „kunstvollen Argumentationen" Ladenburg's als verfehlt, da der Autor auf irrigen Voraussetzungen fuße.

„Da aus dem Phenol bei Behandlung mit Salpetersäure zwei isomere Nitrophenole hervorgehen, da ferner durch analoge Substitution daraus zwei isomere Carboxylverbindungen, die Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure, entstehen, u. s. f., so ist mir das ein Beweis dafür, daß im Phenol die neben dem Hydroxylatom vorhandenen fünf Wasserstoffatome unter sich, folgerichtig auch die sechs Wasserstoffatome des Benzols nicht von gleichem Werthe sind."

Kolbe vergleicht das Benzol mit einem Triamin, $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$, von dessen neun typischen Wasserstoffatomen sechs durch zwei Atome des dreiwerthigen Radikals CH (Methin) ersetzt sind.

Wie das prototype Triamin von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$ für sich nicht existiren kann, und bei etwaiger Entstehung in drei Moleküle Ammoniak zerfallen würde, so ist auch die Existenz eines analog zusammengesetzten Kohlenwasserstoffs $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}C_3$ nicht annehmbar; derselbe würde im Falle seiner Entstehung sich sofort in drei Moleküle Grubengas umsetzen. Werden in jenem prototypen Triamin sechs Wasserstoffe durch zwei Atome des dreiwerthigen Methins (CH) substituirt, so resultirt ein stabiles Triamin von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}(CH)'''\\(CH)'''\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$, worin die übri-

gen drei typischen Wasserstoffatome andere Functionen haben, als die zwei im Methin mit Kohlenstoff verbundenen Wasserstoffatome. Stellen wir uns vor, daß in jenem hypothetischen Tricarbol (Carbol ist, wie früher Methol, eine besondere Bezeichnung Kolbe's für das Sumpfgas CH_4) ein, zwei oder drei Wasserstofftriaden durch Methin ersetzt sind, so resultiren die Kohlenwasserstoffe (Tricarbole):

$$\left.\begin{array}{l}(CH)''' \\ H_3 \\ H_3 \\ H_3\end{array}\right\}C_3 \qquad \left.\begin{array}{l}(CH)''' \\ (CH)''' \\ H_3 \\ H_3\end{array}\right\}C_3 \qquad \left.\begin{array}{l}(CH)''' \\ (CH)''' \\ (CH)''' \\ H_3\end{array}\right\}C_3$$

Methintricarbol. Dimethintricarbol. Trimethintricarbol.

Während die ersten beiden noch unbekannt sind, ist das Trimethintricarbol das Benzol. Die Analogie seiner Zusammensetzung mit der des Dimethintriamins, $\left.\begin{array}{l}(CH)''' \\ (CH)''' \\ H_3\end{array}\right\}N_3$, springt in die Augen; wie im letzteren die drei typischen Wasserstoffatome anderen Werth besitzen, als die beiden Wasserstoffatome der zwei Methinradicale, so haben auch die drei typischen Wasserstoffatome im Benzol andere Functionen, als die in den drei Methinradicalen vorhandenen. So können im Dimethintriamin die drei typischen Wasserstoffatome durch drei Atome Methyl substituirt werden, ebenso im Benzol; dem Dimethin-Trimethylamin entspricht das Trimethin-Trimethylcarbol, d. i. Mesitylen:

$$\left.\begin{array}{l}(CH)''' \\ (CH)''' \\ (CH_3)_3\end{array}\right\}N_3 \qquad\qquad \left.\begin{array}{l}(CH)''' \\ (CH)''' \\ (CH)''' \\ (CH_3)_3\end{array}\right\}C_3$$

Dimethin-Trimethylamin. Mesitylen.

„Die Annahme, daß im Benzol die Hälfte der Wasserstoffatome anderen Werth hat, als die drei anderen Wasserstoffatome, läßt uns die Existenz mancher Verbindungen voraussehen, welche bisher noch nicht dargestellt sind. Neben dem bekannten Toluol, dem Derivat des Benzols, welches eines der drei typischen Wasserstoffatome desselben durch Methyl substituirt enthält, wird noch ein Isotoluol bestehen, nämlich

Benzol, worin eines der Methinwasserstoffatome durch Methyl ersetzt ist. In gleicher Weise ist zu erwarten, daß **neben** dem bekannten **Phenol** noch ein **Isophenol**, **neben** der **Benzoësäure** noch eine **Isobenzoësäure** existirt u. a. m., wie folgende Formeln ausdrücken":

$\left.\begin{matrix}CH\\CH\\CH\\H,H,CH_3\end{matrix}\right\} C_3$	$\left.\begin{matrix}CH\\CH\\CH\\H,H,HO\end{matrix}\right\} C_3$	$\left.\begin{matrix}CH\\CH\\CH\\H,H,COOH\end{matrix}\right\} C_3$
Toluol	Phenol	Benzoësäure
$\left.\begin{matrix}CH\\CH\\C(CH_3)\\H,H,H\end{matrix}\right\} C_3$	$\left.\begin{matrix}CH\\CH\\C(HO)\\H,H,H\end{matrix}\right\} C_3$	$\left.\begin{matrix}CH\\CH\\C(COOH)\\H,H,H\end{matrix}\right\} C_3$
Isotoluol	Isophenol	Isobenzoësäure.

Daß diese Isoverbindungen noch nicht dargestellt worden sind, könne nicht wohl als Beweis gegen **Kolbe**'s Hypothese geltend gemacht werden. Ihre Entdeckung sei eine Frage der Zeit, und wenn die Isobenzoësäure deshalb schwer herzustellen sein wird, weil sie voraussichtlich leicht in Kohlensäure und Benzol zerfällt, oder weil sie vielleicht durch Umlagerung der Componenten in Benzoësäure übergeht, so hegt **Kolbe** nicht den geringsten Zweifel, daß es über kurz oder lang gelingen wird, das Isotoluol und Isophenol zu gewinnen, deren Existenz freilich mit **Kekulé**'s Hypothese vom Benzolring und der Gleichwerthigkeit der Wasserstoffatome des Benzols unverträglich ist.

Kolbe findet seine Ansichten bestätigt durch die in den letzten Jahren von ihm und seinen Schülern ausgeführten Arbeiten über Phenol, Salicylsäure, Paraoxybenzoësäure und verwandte Verbindungen, besonders auch durch die überraschenden Ergebnisse der Versuche von **Reimer** und **Tiemann**[1]) über die Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen von Phenolen und aromatischen Oxysäuren.

Die Erfahrungen, daß Phenolnatron und Kohlensäure sich zu salicylsaurem Natron vereinigen, daß Phenolkali mit Kohlensäure erhitzt, Paraoxybenzoësäure liefert, daß ferner die Salicyl-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876. S. 423, 824 u. 1268.

säure sich leicht in Paraoxybenzoësäure und diese partiell wieder in Salicylsäure umwandeln läßt, legen die Frage nahe, ob durch ähnliche Processe nicht auch die dritte isomere Säure, die Oxybenzoësäure zu erzeugen sei. Alle in dieser Richtung angestellten Versuche haben negative Resultate ergeben. Nach der Kekulé'schen Hypothese von der Verkettung der Atome im Benzolring sollen in den genannten drei isomeren Säuren das Hydroxyl- und das Carboxylatom in den gegenseitigen Stellungen 1, 2 bez. 1, 3 und 1, 4 sich befinden. Die Kohlensäure, welche mit Phenolnatron und Phenolkali Salicylsäure bez. Paraoxybenzoësäure bildet, begiebt sich darnach nur an die beiden Stellen im Benzolring, welche einen und drei Schritte vom Hydroxyl entfernt liegen, sie meidet hartnäckig die Mittelstelle. „Ein Grund hiervon ist, wenn überhaupt die Idee der Verkettung der Atome im Benzolring mehr wäre als ein Phantasiegemälde, um so weniger einzusehen, als die Oxybenzoësäure, welche mit Occupation des zweiten Platzes im Benzolring (vom Hydroxyl an gerechnet) durch Carboxyl entstehen soll, weitaus die beständigere Säure ist, ihre Entstehung also wenigstens an zu geringer Stabilität nicht scheitern könnte.

„Wenn man den Thatsachen, welche den unzweideutigsten Beweis geben, daß im Benzol die sechs Wasserstoffatome nicht gleichwerthig sind, nicht vorurtheilsvoll das Auge verschließt, so begreift man leicht, daß Kohlensäure und Phenol bei Gegenwart von Alkalien nur Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure, aber keine Oxybenzoësäure geben, und ferner, daß die Oxybenzoësäure eine von den beiden isomeren Verbindungen ganz verschiedene chemische Constitution hat."

„Phenol gilt als Benzol, worin eins der sechs Wasserstoffatome durch Hydroxyl ersetzt ist. Ich gehe einen Schritt weiter und spreche das Phenol als das Substitutionsprodukt des Benzols an, welches eins der drei typischen Wasserstoffatome durch Hydroxyl substituirt enthält. Das Produkt ist dann aber nur noch formell, nicht in Wirklichkeit hydroxylirtes Benzol, sondern die Hydroxylverbindung des fortan als selbständige Atomgruppe fungirenden Phenyls, gleich wie das Jodmethyl als Jodid des Methyls, nicht, oder nur formell, als jodirtes Grubengas anzusprechen ist. (Von den modernen Bindungs- und Strukturchemikern, welchen das Verständniß für die Bedeutung der Radi-

cale durch das mechanische Addiren und Subtrahiren der Atomvalenzen verloren gegangen ist, wird dieser Unterschied schwerlich anerkannt werden.)“

„Dieses Phenyl besitzt fünf Wasserstoffatome von verschiedenem Werth, zwei typische und drei Methinwasserstoffatome. Um das durch eine einfache, leicht verständliche Formel auszudrücken, wähle ich für das Benzol und Phenol folgende symbolische Bezeichnungen:

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\} = \text{Benzol} \qquad C_6\left\{\begin{matrix}H_3\\H_2\end{matrix}\right\}OH = \text{Phenol.}$$

Die drei oberen Wasserstoffatome in diesen Formeln repräsentiren die, welche in den drei Atomen Methin enthalten sind, die übrigen sind die typischen Wasserstoffatome. Je nachdem eins der typischen oder eins der Methinwasserstoffotome des Phenols durch Carboxyl vertreten sind, resultirt die Salicylsäure oder Paraoxybenzoësäure. Bis die Frage entschieden ist, welches von diesen beiden Substitutionsprodukten des Phenols die Salicylsäure ist, nehme ich an, diese entstehe durch Austausch eines typischen Wasserstoffatoms gegen Carboxyl und ich drücke demgemäß die Zusammensetzung beider durch folgende Formeln aus:

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_3\\H.COOH\end{matrix}\right\}OH \qquad C_6\left\{\begin{matrix}H_2.COOH\\H_2\end{matrix}\right\}OH$$

Salicylsäure. Paraoxybenzoësäure.

Für die von Reimer und Tiemann (a. a. O.) dargestellten Verbindungen ergeben sich folgende Formeln als einfachste symbolische Ausdrücke der Vorstellungen Kolbe's von der Constitution derselben:

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_3\\H.COH\end{matrix}\right\}OH \qquad C_6\left\{\begin{matrix}H_2.COH\\H_2\end{matrix}\right\}OH$$

Salicylaldehyd. Paraoxybenzoëaldehyd.

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_3\\COH.COOH\end{matrix}\right\}OH \qquad C_6\left\{\begin{matrix}H_2.COH\\H.COOH\end{matrix}\right\}OH$$

Formylsalicylsäure. Para-Formylsalicylsäure.

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_2.COOH\\H.COH\end{matrix}\right\}OH \qquad C_6\left\{\begin{matrix}H.COH.COOH\\H_2\end{matrix}\right\}OH$$

Formylparaoxybenzoësäure. Para-Formyl-Paraoxybenzoësäure (noch unbekannt).

„Für die Oxybenzoësäure ist in jenem Phenolrahmen, wie man sieht, kein Platz, sie ist aber auch kein Substitutionsprodukt des Phenols, sondern der Benzoësäure. — Phenol und Benzoësäure sind beide (formell) substituirte Benzole, beide sind in Wirklichkeit Verbindungen desselben Phenylradicals, das eine ist Phenylhydroxyd, die andere Phenylcarbonsäure. — Die Oxybenzoësäure ist Substitutionsprodukt dieser Phenylcarbonsäure, sie enthält ein Atom Wasserstoff des Phenyls durch ein Atom Hydroxyl ersetzt, ist also von der Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure ganz verschieden constituirt. Jene ist Oxyphenylcarbonsäure, diese sind carboxylirtes Phenol:

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_3\\H.HO\end{matrix}\right\}COOH \qquad C_6\left\{\begin{matrix}H_3\\HCOOH\end{matrix}\right\}OH \qquad C_6\left\{\begin{matrix}H_2COOH\\H_2\end{matrix}\right\}OH$$

Oxybenzoësäure. Salicylsäure. Paraoxybenzoësäure.

Außer diesen drei isomeren Verbindungen wird noch eine vierte, nämlich eine Oxybenzoësäure, existiren, welche das Hydroxylatom als Substitut eines der drei Methinwasserstoffatome im Phenyl enthält."

„Daß bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatron und Phenolkali Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure entstehen und nicht auch Oxybenzoësäure gebildet wird, ist unschwer zu verstehen. Sollte aus Phenolnatron und Kohlensäure oxybenzoësaures Natron hervorgehen, so würde, wie folgende Gleichung ausweist:

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_3\\H_2\end{matrix}\right\}ONa + CO_2 = C_6\left\{\begin{matrix}H_3\\H.HO\end{matrix}\right\}COONa$$

der im Phenolnatron das Natrium mit dem Phenyl verbindende Sauerstoff durch die Kohlensäure aus dieser Verbindungsweise zu verdrängen sein, um sich mit einem Wasserstoffatom des Phenyls zu verbinden, welcher Proceß von vornherein wenig Wahrscheinlichkeit hat, und dem es an Analogien fehlt."

Nachdem wir in vorstehender Darlegung die am meisten anerkannten Ansichten über die Constitution des Benzols und über die Ursachen der Isomerien seiner Derivate, so weit dieselben in der Constitution des Benzols begründet sind, kennen gelernt haben, wird es wohl zweckentsprechend und erwünscht

sein, einen näheren Einblick in die Constitution und die Natur der Benzolderivate zu gewinnen. Theils mit Rücksicht auf die im vorstehenden Theil dieser Abhandlung geschehene kurze Erwähnung vieler Arten von Benzolderivaten, theils im Hinblick auf die in diesem Jahrbuche später noch in Aussicht stehenden technischen Notizen über aromatische Verbindungen ist die folgende Uebersicht über die wichtigsten Arten von Benzolderivaten nebst Kennzeichnung des chemischen Charakters derselben gegeben worden.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe, Benzol und seine Homologen.

Diejenigen Substitutionsprodukte des Benzols, welche mehr als sechs Kohlenstoffatome im Molekül enthalten, lassen sich zum größten Theil unmittelbar von den Homologen des Benzols, d. h. denjenigen Kohlenwasserstoffen ableiten, welche sich bei Ersetzung der Benzolwasserstoffatome durch Alkoholradicale (Alkyle), C_nH_{2n+1}, bilden. Noch andere aromatische Kohlenwasserstoffe ergeben sich durch den Eintritt wasserstoffärmerer Radicale in das Benzol, wie z. B. Aethenylbenzol oder Styrol $= C_6H_5.C_2H_3$ und Acetenylbenzol $= C_6H_5.C_2H$. Von denjenigen Kohlenwasserstoffen, welche als durch Vereinigung mehrerer Benzolkerne entstanden betrachtet werden können und deren Derivate gewöhnlich in abgesonderten Gruppen zusammengestellt werden, so von Diphenyl, Anthracen und Naphtalin, soll an dieser Stelle nicht die Rede sein, vielmehr wird deren Besprechung für einen späteren Jahrgang in Aussicht gestellt.

Die Ersetzung eines Wasserstoffatoms im Benzol durch die Gruppe (CH_3) führt zur Bildung des Methylbenzols oder Toluols, $C_6H_5.CH_3$, von welchem man nur eine Modification kennt. Bei weiterer Einführung der Methylgruppe kann aber die Homologie in zweierlei Weise verursacht werden: entweder durch Vermehrung der Seitenketten, also durch weiteren Ersatz von Wasserstoffatomen des Benzolkerns unter Verkleinerung des Benzolrestes, oder durch Verlängerung der Seitenkette des Toluols, indem Wasserstoff im Methyl des letzteren ersetzt wird. So ergeben sich einerseits die Homologen des Toluols, welche den Benzolrest Phenyl, C_6H_5, gemein haben, also die Mon=

alkylbenzole, und andrerseits die Dimethylbenzole nebst Homologen (Dialkylbenzole) mit dem Benzolrest Phenylen (C_6H_4), die Trimethylbenzole nebst Homologen (Trialkylbenzole) mit dem Benzolrest (C_6H_3) u. s. w. Bei den höheren Gliedern dieser Reihen treten Isomerien in schnell steigender Vermehrung auf, welche ihre Ursache einerseits in der Isomerie der Alkoholradicale, andrerseits bei den Di- und Trialkylbenzolen, in den relativen Stellungen der Alkoholradicale am Benzolkern haben. Die Formel C_8H_{10} kommt dem Aethylbenzol, $C_6H_5.C_2H_5$, sowie den drei Xylolen, $C_6H_4(CH_3)_2$, zu. Die Formel C_9H_{12} bedeutet entweder die zwei isomeren Propylbenzole, $C_6H_5.C_3H_7$, oder die drei Aethylmethylbenzole, $C_6H_4.CH_3.C_2H_5$, oder die drei Trimethylbenzole, $C_6H_3.(CH_3)_3$. Noch vieldeutiger ist die Formel $C_{10}H_{14}$, welche gemeinsam ist den Butylbenzolen, $C_6H_5.C_4H_9$, den Diäthylbenzolen, $C_6H_4.(C_2H_5)_2$, den Dimethyläthylbenzolen, $C_6H_3.(CH_3)_2.C_2H_5$, den Tetramethylbenzolen, $C_6H_2.(CH_3)_4$, und den Methylpropylbenzolen, $C_6H_4.CH_3.C_3H_7$.

Daß diese Homologen des Benzols wirklich als Alkylsubstitutionsprodukte des letzteren zu betrachten sind, ergiebt sich aus der Möglichkeit, dieselben synthetisch aus Benzol und Alkoholradicalen darzustellen. Es geschieht dies nach der Methode von Fittig und Tollens[1]) dadurch, daß man auf ein mit wasserfreiem Aethyläther verdünntes Gemisch von einfach oder mehrfach bromirtem Benzol oder Toluol mit dem Bromid oder Jodid des Alkoholradicals allmälig metallisches Natrium einwirken läßt, z. B.:

$$C_6H_5.Br + CH_3.J + 2Na = NaBr + NaJ + C_6H_5.CH_3;$$

oder

$$C_6H_4.Br_2 + 2C_2H_5.Br + 4Na = 4NaBr + C_6H_4(C_2H_5)_2;$$

oder

$$C_6H_3.CH_3.Br_2 + 2CH_3Br + 4Na = 4NaBr + C_6H_3(CH_3)_3$$

u. s. w.

Dieses Verfahren ist analog dem von Würtz[2]) angewandten, um die Kohlenwasserstoffe der Methanreihe zu je zweien zu combiniren.

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 81. 303. (1864).
[2]) Annales de chimie et de phys. 3. Serie. 44. 275. (1855).

Von hohem wissenschaftlichen Interesse und auch praktischer Wichtigkeit ist die pyrogene Synthese des Benzols und seiner Homologen, sowie der verwandten Kohlenwasserstoffe, d. i. die Bildung derselben durch Aufeinanderwirken der freien Elemente und der einfachsten Verbindungen der letzteren bei hohen Temperaturen. Besonders durch die glänzenden Arbeiten Berthelot's [1]) ist die Entstehung der pyrogenen Kohlenwasserstoffe, welche lange Zeit unaufgeklärt war, durch direkte Experimente ausgeführt und durch eine exakte Theorie erklärt worden. Diese Theorie erklärt die Bildung des Steinkohlentheers und ähnlicher Produkte, welche entstehen, wenn organische Stoffe lange der Temperatur der Rothgluth ausgesetzt werden. Berthelot verdanken wir z. B. die synthetische Darstellung des Benzols. Bei der Temperatur des elektrischen Funkens verbinden sich bekanntlich freier Kohlenstoff und Wasserstoff zu Acetylen, C_2H_2; auch aus freiem Wasserstoff und Kohlenoxyd, Schwefelkohlenstoff oder Cyan entsteht bei genannter Temperatur Acetylen. Bei schwacher Rothglühhitze lagern sich je zwei und mehr Moleküle dieses Kohlenwasserstoffs aneinander und so entstehen Polymere, unter denen das Benzol oder Triacetylen vorwiegt: $3C_2H_2 = C_6H_6$. Auch für die homologen Begleiter des Benzols im Steinkohlentheer, welche meist methylirte Benzole sind, ist von Berthelot die pyrogene Entstehung experimentell erforscht worden.

Bemerkenswerth ist ferner die Entstehung der aromatischen Kohlenwasserstoffe aus den aromatischen Säuren, wenn sich aus diesen beim Verkohlen, am besten in inniger Mischung mit Kalkhydrat, Kohlensäure abspaltet. In dieser Weise entsteht Benzol aus Benzoësäure, $C_6H_5.COOH$, ebenso aus den Phtalsäuren, $C_6H_4.(COOH)_2$ oder aus Mellithsäure, $C_6(COOH)_6$, unter Abspaltung von 1, bez. 2 und 6 Molekülen CO_2; so liefern die Toluylsäuren, $C_6H_4.CH_3.COOH$, Toluol, $C_6H_5.CH_3$, die Xylylsäuren, $C_6H_3.(CH_3)_2.COOH$, Xylol, $C_6H_4(CH_3)_2$, neben CO_2, u. s. w. Außerdem bilden sich die aromatischen Kohlenwasserstoffe durch Reduction ihrer Hydroxylsubstitutionsprodukte (Phenole) mittelst stark erhitzten Zinkstaubes, z. B. $C_6H_5OH + Zc = C_6H_6 + ZcO$.

[1]) Siehe: „Die chemische Synthese" von M. Berthelot. XXV. Bd. der internat. wissenschaftl. Bibliothek. 1877.

Allgemeines über die Derivate des Benzols und seiner Homologen.

Additionsprodukte. Unter gewissen Umständen kann die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome des aromatischen Kernes in die einfache übergehen, wodurch sich, ähnlich wie bei den wasserstoffärmeren (ungesättigten) Verbindungen, z. B. Aethylen und Acetylen, **Additionsprodukte** bilden können. Da sich nicht mehr als sechs einwerthige Atome bez. Gruppen zu einer aromatischen Verbindung addiren können und da diese Verbindungen zum Theil leicht wieder in eigentliche Benzolderivate übergehen, so nimmt man an, daß in denselben die ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome erhalten geblieben sei. Das Benzol bildet solche Verbindungen vorzugsweise mit den Halogenen und deren Säuren; aus denselben können dann durch Austausch weitere Verbindungen erhalten werden. Die Verbindung des Chlors und Broms mit dem Benzol vollzieht sich, analog der mit dem Acetylen, in mehreren Stadien, es kann sich z. B. mit Chlor Benzoldichlorid, $C_6H_6Cl_2$, -tetrachlorid, $C_6H_6Cl_4$, und -hexachlorid, $C_6H_6Cl_6$, bilden. Man erhält die Verbindung des Benzols mit drei Molekülen Chlor oder Brom neben Substitutionsprodukten, wenn diese Elemente im Ueberschuß und im Sonnenlicht oder in der Siedehitze auf Benzol einwirken. Das Benzol verhält sich aber nicht nur bezüglich der Bildung, sondern auch der Zersetzung seiner Additionsprodukte analog dem Aethylen oder Acetylen; behandelt man nämlich Aethylenchlorid, $C_2H_4.Cl_2$, oder Benzolhexachlorid mit weingeistiger Kalilösung, so spaltet sich in beiden Fällen Chlor und Wasserstoff ab, und es entstehen unter Wiedereintritt der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome Substitutionsprodukte:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + KOH = KCl + H_2O + \begin{matrix} CHCl \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} \text{ (Chloräthylen).}$$

$$C_6H_6Br_6 + 3KOH = 3KBr + 3H_2O + C_6H_3Br_3 \text{ (Tribrombenzol).}$$

Auch mit drei Molekülen **unterchloriger Säure**, $HOCl$, kann sich das Benzol verbinden, und das so entstehende **Benzoltrichlorhydrin**, $C_6H_6Cl_3(OH)_3$, verwandelt sich durch sehr verdünnte Sodalösung in **Phenose**, $C_6H_6(OH)_6$, (isomer dem Traubenzucker).

Die Additionsprodukte des Benzols werden durch Erhitzen mit einem großen Ueberschuß sehr concentrirter Jodwasserstoffsäure in wasserstoffreichere Verbindungen übergeführt; aus Phenose entsteht zunächst Monojodbenzolen, $C_6H_{11}.J$, und bei kräftigerer Einwirkung secundäres Hexyljodid, $C_6H_{13}.J$:

$$C_6H_6(OH)_6 + 13HJ = C_6H_{13}J + 6H_2O + 6J_2.$$

Zu Benzol selbst addirt sich Wasserstoff nur beim Erhitzen des ersteren mit einem sehr großen Ueberschuß von rauchender Jodwasserstoffsäure auf 280°:

$$C_6H_6 + 8HJ = 4J_2 + C_6H_{14} \text{ (Hexan).}$$

Bei diesen Uebergängen in Verbindungen der Sumpfgasreihe hat man eine Sprengung der geschlossenen Kette des Benzolkerns anzunehmen. Leichter als das Benzol selbst vereinigen sich die aromatischen Kohlenwasserstoffe, welche kohlenstoffhaltige Seitenketten enthalten, mit Wasserstoff; es genügt, dieselben mit Jodphosphonium, $JPH_4, (PH_3 + HJ)$ zu erhitzen. Auch hier ist es der Jodwasserstoff, welcher den Wasserstoff liefert, während der Phosphorwasserstoff das freiwerdende Jod sogleich wieder in Jodwasserstoff überführt, sodaß zuletzt nur rother Phosphor und Phosphorjodid übrig bleiben. Auf diese Weise geht Dimethylbenzol $C_6H_4.(CH_3)_2$ in $C_6H_8.(CH_3)_2$ und Trimethylbenzol $C_6H_3.(CH_3)_3$ in $C_6H_9.(CH_3)_3$ über. Auch aromatische Säuren vereinigen sich mit nascirendem Wasserstoff.

Substitutionsprodukte. Bei der Substitution von Wasserstoff in den Homologen des Benzols müssen Fälle von Isomerie noch zahlreicher auftreten, als bei Substitutionen im Benzol selbst, einerseits deshalb, weil selbst einem einzigen neu eintretenden Substituenten gegenüber die schon vorhandenen Alkoholradicale, oder auch nur eines derselben, verschiedene relative Stellungen einnehmen können, wie es z. B. vom Monochlortoluol drei Isomere giebt, andrerseits werden sich Fälle von Isomerie dadurch ergeben, daß entweder der Wasserstöff des Benzolrestes oder der des Alkoholradicals ersetzt wird, und es verbinden die Homologen des Benzols in dieser Beziehung die Eigenschaften des Benzols mit denen der Methane. Bei Ersatz von Wasserstoff, welcher am Benzolkern angelagert ist, entstehen Produkte, welche den entsprechenden Substitutionsprodukten des Benzols selbst in allen Stücken analog und zudem homolog sind, so z. B. Halogensubstitutionsprodukte, Phenole, Sulfonsäuren,

Nitro-, Amido-, Azo- und Diazoverbindungen u. s. f. Wird dagegen Wasserstoff des Alkoholradicals ersetzt, so erhalten wir Verbindungen, welche den Sumpfgasderivaten ganz analog sind, nämlich Alkohole und deren Derivate, z. B. Aldehyde, Säuren, Ester, Aminbasen u. dergl. Die Existenz dieser zwei isomeren Reihen von Substitutionsprodukten möge an einem Beispiel veranschaulicht werden.

Vom Toluol, $C_6H_5.CH_3$, leiten sich, zum Theil nur indirekt, folgende zwei Reihen ab:

I. Eigentliche Toluolderivate.

$C_6H_4.CH_3.Cl$ (Monochlortoluole),
$C_6H_4.CH_3.OH$ (Kresole),
$C_6H_4.CH_3.NO_2$ (Nitrotoluole),
$C_6H_4.CH_3.NH_2$ (Amidotoluole oder Toluidine),
$C_6H_3\begin{cases} CH_3 \\ OH \\ SO_2.OH \end{cases}$ (Kresolsulfonsäuren).

II. Benzylverbindungen.[1]

$(C_6H_5.CH_2)Cl$ (Benzylchlorid),
$(C_6H_5.CH_2)OH$ (Benzylalkohol),
$(C_6H_5.CH_2)ONO$ (Benzylnitrit),
$(C_6H_5.CH_2)NH_2$ (Benzylamin),
$\left.\begin{matrix}(C_6H_5.CH_2)O \\ OH\end{matrix}\right\} SO_2$ (Benzylschwefelsäure),
$C_6H_5.COH$ (Benzylaldehyd),
$C_6H_5.COOH$ (Benzoësäure).

Diese beiden Arten von isomeren Verbindungen zeigen aber nicht nur verschiedene physikalische Eigenschaften, sondern auch, wie weiter unten gezeigt werden soll, ganz verschiedenes chemisches Verhalten, sodaß die Unterscheidung derselben nicht schwierig ist.

Nur eines sehr wichtigen Hülfsmittels bei der Bestimmung der aromatischen Verbindungen sei hier gedacht, nämlich der mehr oder weniger weit gehenden gemäßigten Oxydation derselben, wodurch sich zum Theil die Art, jedenfalls aber die Zahl

[1]) Mit dem Namen Benzyl bezeichnet man das einwerthige Alkoholradical ($C_6H_5.CH_2$).

der kohlenstoffhaltigen Seitenketten erkennen läßt, eine Aufgabe, welche besonders bei der Untersuchung der äußerlich einander so ähnlichen Homologen des Benzols zu lösen ist. Das Gesetz dieser Oxydation wurde zuerst von Kekulé erläutert (a. a. O.). Durch gemäßigte Oxydation werden im Allgemeinen die an dem Benzolkern angelagerten Alkoholradicale in Carboxyl, (COOH), verwandelt, wodurch sich aromatische Säuren bilden; war das oxydirte Radical Methyl, so entsteht außer Carboxyl nur noch Wasser, während kohlenstoffreichere Seitenketten auch noch Kohlensäure liefern. Bei Anwendung gewisser Oxydationsmethoden, besonders durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure gelingt es, zunächst nur eine einzige kohlenstoffhaltige Seitenkette in Carboxyl zu verwandeln; so bildet sich aus allen Monalkylbenzolen ein und dasselbe Oxydationsprodukt, die Benzoësäure, $C_6H_5.COOH$, und ihr Auftreten beweist, daß nur eine Seitenkette im Kohlenwasserstoff vorhanden war. Dagegen erhält man Homologe der Benzoësäure, wenn Dialkylbenzole mit verdünnter Salpetersäure erhitzt werden; so entsteht sowohl aus Dimethylbenzol, wie aus Methyläthylbenzol eine Toluylsäure, $C_6H_4.CH_3.COOH$, und zwar gerade die dem Kohlenwasserstoff entsprechende Isomerie. Diäthylbenzol wird zu der Säure $C_6H_4.C_2H_5.COOH$ oxydirt, u. s. f. Bei dieser Gelegenheit sei auf interessante physiologische Versuche hingewiesen[1]), welche bezüglich des Verhaltens aromatischer Substanzen im Thierkörper von verschiedenen Seiten aufgestellt worden sind. Dieselben haben übereinstimmend ergeben, daß der aromatische Kern dieser Substanzen im thierischen Organismus unangegriffen bleibt und daß bei aromatischen Kohlenwasserstoffen mit mehreren Seitenketten stets nur eine einzige der letzteren zu Carboxyl in der Blutbahn oxydirt wird. Bei Fütterungsversuchen an Menschen und Hunden zeigte sich, daß die Benzoësäure, $C_6H_5.COOH$, als Hippursäure, $CH_2.NH(C_6H_5.CO).COOH$, das Toluol als Benzoësäure, das Xylol als Toluylsäure und das Cymol, $C_6H_4.C_3H_7.CH_3$, als Cuminsäure, $C_6H_4.C_3H_7.COOH$, mit dem Harn wieder ausgeschieden werden.

Dagegen werden bei energischerer Oxydation, besonders bei Anwendung von Chromsäure, sämmtliche kohlenstoffhaltige

[1]) Ber. d. deusch. chem. Ges. 5, 749.

Seitenketten der aromatischen Verbindungen in ebenso viele Carboxylgruppen verwandelt, so daß die Basicität der in letzter Linie entstandenen Säure einen Rückschluß auf die Anzahl der angelagert gewesenen Alkoholradicale gestattet. Auf diese Weise erhält man aus den Dimethylbenzolen, sowie aus den Aethylmethylbenzolen, den Diäthylbenzolen, ferner den Säuren $C_6H_4.CH_3.COOH$, $C_6H_4.C_2H_5.COOH$ u. a. m. als letztes Produkt eine der Benzoldicarbon- oder Phtalsäuren, $C_6H_4.(COOH)_2$, und zwar gehen die Metaverbindungen in Iso-, die Paraverbindungen in Terephtalsäure über, während die Orthoverbindungen gewöhnlich ganz zu Kohlensäure und Wasser verbrannt werden. Da sich die Phtalsäuren durch ihre Eigenschaften, sowie die ihrer Salze scharf unterscheiden lassen, so ist auch ein Rückschluß auf die Stellung der Alkoholradicale am Benzolkern möglich. Anderweitige Substitutionsprodukte von Homologen des Benzols gehen durch die Oxydation in entsprechende Substitutionsprodukte der aromatischen Säuren über; so liefern z. B. Meta- und Parabromtoluol bei der Behandlung mit Chrom- und Schwefelsäure leicht Meta- bez. Parabrombenzoësäure:

$$C_6H_4.Br.CH_3 + 3O = H_2O + C_6H_4.Br.COOH.$$

Es sind übrigens die Beziehungen der einfachen Toluolsubstitutionsprodukte zu den Phtalsäuren im Allgemeinen besser bekannt, und damit die Unterordnung der Isomeren unter die Ortho-, Meta- und Parareihe sicherer festgestellt, als dies bei dem größten Theile der zweifachen Benzolsubstitutionsprodukte bis jetzt der Fall ist. Es lassen sich nämlich die Bromtoluole durch Behandlung mit Methyljodür und Natrium in verschiedene Dimethylbenzole verwandeln, von denen zwei bei der Oxydation durch Chromsäure Iso- bez. Terephtalsäure liefern, während das dritte, die Orthoverbindung, ganz verbrannt wird. Da nun jedes Nitrotoluol sich in ein Amidotoluol und jedes der letzteren durch Vermittelung der Diazoverbindungen in ein Bromtoluol überführen läßt, so sind auch die Nitro- und Amidotoluole mit einer der Phtalsäuren in Beziehung gebracht.

Halogensubstitutionsprodukte.

Freies Chlor und Brom, ersteres leichter bei Gegenwart von etwas Jod, wirken schon in der Kälte substituirend auf den

am Benzolkern angelagerten Wasserstoff ein; die zuerst entstehenden einfachen Substitutionsprodukte gehen bei weiterer Einwirkung des Halogens leicht in die mehrfachen über und so gelangt man z. B. vom Benzol und Toluol durch allmälige Ersetzung sämmtlicher zum Benzolkern gehörigen Wasserstoffatome schließlich zu Hexachlorbenzol (Julin's Chlorkohlenstoff), C_6Cl_6, zu Pentabrombenzol, C_6HBr_5, zu Pentachlor- bez. Bromtoluol, $C_6Cl_5.CH_3$ bez. $C_6Br_5.CH_3$. Das Dichlorbenzol und das Monochlortoluol, ebenso die entsprechenden Brom enthaltenden Verbindungen, treten bei ihrer Entstehung durch direkte Substitution in mehreren (zwei?) Isomeren zugleich auf und zwar zum größten Theile als Paraverbindung.

Jod wirkt auf Benzol nur bei Gegenwart von Jodsäure und bei mindestens 200° substituirend ein, z. B.:

$$5C_6H_6 + 4J + HJO_3 = 5C_6H_5J + 3H_2O.$$

Im Gegensatz zu der genannten Einwirkung von Chlor und Brom auf die Homologen des Benzols in der Kälte wird durch diese Halogene in der Siedehitze vielmehr der Wasserstoff der angelagerten Alkoholradicale ersetzt und man erhält z. B. aus Toluol nicht, wie in jenem Falle, Monochlortoluol, $C_6H_4Cl.CH_3$, sondern das isomere Benzylchlorid, $C_6H_5.CH_2Cl$.

Ein am Benzolkern angelagertes Halogenatom spielt übrigens eine ganz andere Rolle, als ein in das Alkoholradical eingetretenes. Das letztere, z. B. im Benzylchlorid, verhält sich ganz wie das Halogen in den Haloidsalzen der Alkohole, z. B. im Aethylbromid, $C_2H_5.Br$, d. h. es läßt sich leicht durch doppelte Umsetzung austauschen, z. B. gegen den Essigsäurerest ($C_2H_3O.O$) beim Erhitzen mit essigsaurem Silber oder Kalium, gegen Hydroxyl beziehentl. Amid beim Erhitzen mit weingeistiger Lösung von Kaliumhydroxyd bez. Ammoniak. Ein am Benzolkern angelagertes Halogenatom dagegen ist dieser Auswechselungen nicht fähig und muß deshalb als viel fester gebunden angesehen werden; indessen läßt es sich durch nascirenden Wasserstoff ersetzen, wodurch man z. B. aus Chlorbenzol wieder Benzol erhält.

Phenole.

Wenn im Benzol ein Wasserstoffatom durch den Wasserrest (OH) ersetzt wird, so entsteht eine Verbindung, deren Beziehung

zum Benzol analog erscheint derjenigen, in welcher die einwerthigen Alkohole der Sumpfgasreihe zu ihren gesättigten Kohlenwasserstoffen stehen. Die Verbindung $C_6H_5.OH$, Hydroxyl- oder Oxybenzol, Phenylhydrat, kann als einwerthiger Alkohol aufgefaßt werden und in der That bezeichnete man dieselbe mit dem Namen Phenylalkohol, wobei die Gruppe (C_6H_5), Phenyl, als einwerthiges Alkoholradical betrachtet ist. Der Hydroxylwasserstoff des Oxybenzols läßt sich, wie bei den wahren Alkoholen, durch Alkohol- oder Säureradicale ersetzen und es entstehen so den Aethern bez. Estern (auch zusammengesetzte Aether genannt) analoge Verbindungen. Die Alkylphenyläther erhält man synthetisch durch Erhitzen von Kaliumphenolat mit den Alkyljodiden oder Kaliumalkylsulfaten, z. B.:

$$C_6H_5.OK + CH_3J = KJ + C_6H_5.O.CH_3 \text{ (Anisol)},$$

$$C_6H_5.OK + C_2H_5.KSO_4 = K_2SO_4 + C_6H_5.O.O_2H_5 \text{ (Phenetol)}$$

$$\underset{\text{(Brenzkatechin)}}{C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}} + KOH + CH_3.KSO_4 = K_2SO_4 + H_2O + C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\OH\end{cases}$$

(Guajacol oder Brenzkatechinmonomethyläther).

Die Alkylphenyläther entstehen auch durch Abspaltung von Kohlensäure aus gewissen aromatischen Säuren beim Erhitzen mit Aetzbaryt, so z. B. der Phenylmethyläther $C_6H_5.O.CH_3$ aus Anissäure, $C_6H_4.OCH_3.COOH$. Dieselben zerfallen beim Erhitzen mit Jodwasserstoff in Oxybenzol und Alkyljodid. Die Ester des Oxybenzols bilden sich beim Erhitzen desselben mit dem Anhydrit oder dem Chlorid der betreffenden Säure, z. B.:

$$C_6H_5.OH + \underset{\text{(Acetylchlorid)}}{C_2H_3O.Cl} = HCl + \underset{\text{(Phenylacetat).}}{C_6H_5.O.C_2H_3O}$$

Das Hydroxyl des Oxybenzols läßt sich auch durch Chlor ersetzen, aber sehr schwer durch Einwirkung von Chlorwasserstoff (erst bei 200°), dagegen leicht durch Destillation mit Phosphorpentachlorid:

$$C_6H_5.OH + PCl_5 = POCl_3 + HCl + C_6H_5.Cl.$$

Das so dargestellte Phenylchlorid ist identisch mit dem aus Benzol durch Substitution erhaltenen Monochlorbenzol. Der Phenylalkohol liefert bei oxydirender Einwirkung weder einen

Aldehyd, noch eine entsprechende Säure. Leichter als bei den Alkoholen läßt sich der Hydroxylwasserstoff des Oxybenzols durch einige Metalle, besonders Kalium und Natrium, ersetzen, nämlich nicht nur mittelst der freien Metalle, sondern auch durch einfache Sättigung mittelst einer wässrigen Lösung der Basen; z. B.:

$$C_6H_5.OH + KOH = HOH + C_6H_5.OK$$ (Kaliumphenolat).

Deshalb wurde das Oxybenzol auch als Säure betrachtet und erhielt es den Namen Phenylsäure oder Carbolsäure, während seine Metallverbindungen jetzt noch gewöhnlich Phenolate (Phenylate) genannt werden. Indessen ist es nicht im Stande, kohlensaure Salze zu zersetzen, sondern es wird im Gegentheil aus seinen Metallverbindungen durch Kohlensäure regenerirt. Nach dem Vorgange Berthelot's erblickt man jetzt in dem Phenylhydrat den Vertreter einer besonderen Art von Verbindungen, eine Mittelgattung zwischen Alkohol und Säure und belegt man es auch mit einem besonderen Namen: Phenol; dieser ist aber als Gattungsname für alle solche Verbindungen adoptirt worden, welche Hydroxylatome direkt am Benzolkern angelagert enthalten. Theoretisch wäre die Vertretung sämmtlicher Wasserstoffatome des Benzols durch Hydroxylatome möglich, man kennt aber von diesen Polyphenolen nur drei isomere zweiwerthige, $C_6H_4(OH)_2$, nämlich Resorcin, Brenzkatechin und Hydrochinon, und zwei isomere dreiwerthige, $C_6H_3(OH)_3$, nämlich Pyrogallol (Pyrogallussäure) und Phloroglucin. Die gegenseitige Stellung der Hydroxylgruppen in den drei Dihydroxylbenzolen ist noch sehr zweifelhaft, doch scheint das Brenzkatechin, wegen seiner außerordentlich leicht verlaufenden vollständigen Zersetzung durch Oxydation, die Orthoverbindung zu sein. Die mehrwerthigen Phenole weichen in ihrem chemischen Verhalten nicht weiter von dem einwerthigen Phenol ab, als die Glycole und die Glycerine von den einsäurigen Alkoholen.

Auch von den Homologen des Benzols leiten sich, in analoger Weise wie vom Benzol selbst, ein- und mehrwerthige Phenole ab, z. B. vom Toluol die drei Kresole $C_6H_4.OH.CH_3$ und das Orcin, $C_6H_3.(OH)_2.CH_3$, vom Cymol das Thymol, $C_6H_3.OH.CH_3.C_3H_7$ u. s. f., und es besitzen dieselben ganz analoge chemische Eigenschaften wie das gewöhnliche Phenol. Durch den Eintritt eines Halogens oder des Salpetersäure=

radicals (NO_2) an die Stelle von Benzolwasserstoff gehen die Phenole in entschiedene, sogar starke Säuren über, wie eine solche z. B. Pikrinsäure oder Trinitrophenol, $C_6H_2.(NO_2)_3.OH$ ist.

Nach dieser kurzen Charakteristik der chemischen Natur der Phenole mögen noch die wichtigsten Entstehungsweisen derselben mitgetheilt werden:

a) Trockne Destillation des Holzes, der fossilen Kohlen, mancher Harze und solcher aromatischen Säuren (Oxysäuren), welche Hydroxyl am Benzolkern enthalten; die letzteren spalten sich besonders beim Erhitzen mit starken Basen, zum Theil einfach in ein Phenol und Kohlensäure, wie z. B.:

$$\underset{\text{(Salicylsäure)}}{C_6H_4.OH.COOH} = CO_2 + C_6H_5.OH.$$

$$\underset{\text{(Orsellinsäure)}}{C_6H_2.(OH)_2.CH_3.COOH} = CO_2 + \underset{\text{(Orcin)}}{C_6H_3.(OH)_2.CH_3}$$

$$\underset{\text{(Gallussäure)}}{C_6H_2.(OH)_3.COOH} = CO_2 + \underset{\text{(Pyrogallol)}}{C_6H_3.(OH)_3}.$$

b) Man verwandelt die aromatischen Kohlenwasserstoffe in Sulfonsäuren und schmilzt die Kalisalze dieser Säuren mit Aetzkali zusammen, wobei schwefligsaures Kali und die Kaliumverbindung eines Phenols entstehen, aus welcher das Letztere durch eine Säure abgeschieden wird; z. B.:

$$\underset{\text{(Toluolsulfonsaures Kali)}}{C_6H_4.CH_3.SO_2.OK} + 2KOH$$
$$= \underset{\text{(Kresolkali)}}{C_6H_4.CH_3.OK} + K_2SO_3 + H_2O.$$

$$\underset{\text{(Benzoldisulfonsäure)}}{C_6H_4.(SO_2OH)_2} + 6KOH$$
$$= 2K_2SO_3 + 4HOH + \underset{\text{(Resorcinkali)}}{C_6H_4(OK)_2}.$$

c) Man verwandelt die aromatischen Kohlenwasserstoffe in Amidoderivate, diese in Diazoverbindungen und zersetzt Letztere durch Wasser. (Siehe weiter unten.)

d) Behandlung der Halogenphenole oder Phenolsulfonsäuren mit schmelzendem Aetzkali; z. B.:

$$\underset{\text{(Festes Chlorphenol)}}{C_6H_4.Cl.OH} + 3KOH = KCl + 2HOH + \underset{\text{(Resorcinkali)}}{C_6H_4.(OK)_2}.$$

$$C_6H_4.OH.SO_2.OH + 4KOH$$
(Metaphenolsulfonsäure)
$$= K_2SO_3 + 3HOH + C_6H_4(OK)_2.$$
(Resorcinkali)

Schwefelhaltige Benzolderivate.

Charakteristisch für die aromatischen Verbindungen ist ihr leichter Uebergang in Sulfonsäuren, wozu die Vermischung oder Erwärmung mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure genügt. Es wirkt hierbei ein Molekül der aromatischen Verbindung auf ein Molekül, oder mehrere, der Schwefelsäure ein, und zwar so, daß aus dem Benzol oder Benzolrest ein Wasserstoffatom, oder mehrere solche, dagegen aus jedem Schwefelsäuremolekül ein Hydroxylatom austreten und daß sich unter gleichzeitiger Bildung von Wasser an die Stelle des aus der aromatischen Verbindung ausgetretenen Wasserstoffs ebenso viel Atome des einwerthigen Schwefelsäurerestes Sulfoxyl, $SO_2.OH$, setzen. Es ergeben sich so die Mono- und Polysulfonsäuren, z. B. Benzolsulfonsäure oder Phenylsulfonsäure, $C_6H_5.SO_2.OH$, Benzoldisulfonsäure (Phenylendisulfonsäure), $C_6H_4.(SO_2OH)_2$, Phenolsulfonsäure, $C_6H_4.OH.SO_2OH$, Phenoldisulfonsäure, $C_6H_3.OH.(SO_2OH)_2$ u. a. m.

Folgende Formelgleichungen veranschaulichen unsere Ansicht über diesen Proceß:

$$C_6H_6 + \begin{matrix} O= \\ O= \end{matrix}\overset{VI}{S}\begin{matrix} -OH \\ -OH \end{matrix} = HOH + \begin{matrix} O= \\ O= \end{matrix}S\begin{matrix} -OH \\ -(C_6H_5). \end{matrix}$$
(Benzolsulfonsäure)

$$C_6H_6 + 2SO_2\begin{cases} OH \\ OH \end{cases} = 2HOH + (C_6H_4)\begin{cases} SO.OH \\ SO.OH \end{cases}.$$
(Benzoldisulfonsäure)

$$C_6H_5.OH + \begin{matrix} O= \\ O= \end{matrix}\overset{VI}{S}\begin{matrix} -OH \\ -OH \end{matrix} = HOH + \begin{matrix} O= \\ O= \end{matrix}S\begin{matrix} -OH \\ -(C_6H_4)OH. \end{matrix}$$
(Phenolsulfonsäure)

Die Phenole zeigen hier wieder einen charakteristischen Unterschied von den Alkoholen, deren Einwirkung auf concentrirte Schwefelsäure zwar äußerlich ähnlich, aber in ganz anderem Sinne verläuft, wie folgendes Beispiel zeigt:

$$C_2H_5.OH + \begin{matrix}O=\\O=\end{matrix}S\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix} = HOH + \begin{matrix}O=\\O=\end{matrix}S\begin{matrix}-OH\\-O.C_2H_5.\end{matrix}$$

(Aethylschwefelsäure)

Aber auch unter den Sumpfgasderivaten begegnen wir Sulfonsäuren, nur bilden sich dieselben nicht in so einfacher Weise. Die Benzolsulfonsäure findet ihr Analogon z. B. in der gekannten Methylsulfonsäure, $\begin{matrix}O=\\O=\end{matrix}\overset{VI}{S}\begin{matrix}-OH\\-(CH_3)\end{matrix}$, welche isomer dem noch nicht dargestellten sauren Ester des Methylalkohols mit schwefliger Säure ist: $O=\overset{IIII}{S}\begin{matrix}-OH\\-O.(CH)_3\end{matrix}$ oder vielleicht der $\begin{matrix}O=\\O=\end{matrix}\overset{VI}{S}\begin{matrix}-H\\-O.(CH_3).\end{matrix}$

Während also in einem Ester der Schwefelsäure oder schwefligen Säure das Alkoholradical durch ein Sauerstoffatom mit dem Schwefel copulirt ist, befinden sich in den Sulfonsäuren das Alkoholradical oder der analog wirkende Benzolrest in unmittelbarer Verbindung mit dem Schwefel. Dieser Umstand ist wohl die Ursache der großen Beständigkeit, welche die meisten Sulfonsäuren, besonders auch die aromatischen, zeigen. Dieselben lassen sich ohne Zersetzung auf ziemlich hohe Temperaturen erhitzen und widerstehen der zersetzenden Einwirkung wässriger Alkalilösungen, während die sauren Sulfate der Alkoholradicale (Aetherschwefelsäuren) bekanntlich schon durch Wasser zersetzt werden; z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5O\\HO\end{matrix}\right\}SO_2 + HOH = \left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}SO_2 + C_2H_5.OH.$$

Erst durch Schmelzen mit Alkalihydrat werden die Sulfonsäuren zersetzt, und zwar in dem Sinne, daß eine Ersetzung der Gruppe $SO_2.OH$ durch Hydroxyl stattfindet, daß also die Sulfonsäure in ein Phenol übergeht; auf der anderen Seite bildet sich schwefligsaures Kali; z. B.:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}SO_2OK\\SO_2OK\end{matrix}\right. + 4KOH = 2HOH + 2\left.\begin{matrix}KO\\K\end{matrix}\right\}SO_2 + C_6H_4\left\{\begin{matrix}OK\\OK.\end{matrix}\right.$$

(Benzoldisulfonsaures Kali) (Kaliumresorcin)

Vergleicht man die Zersetzungen, welche die Produkte der Einwirkung von Schwefelsäure auf Aethylalkohol und auf Phenol,

also eine Aetherschwefelsäure und eine Sulfonsäure, durch Alkalihydrat erleiden, so sieht man, daß sich die Aetherschwefelsäure $\begin{matrix} C_2H_5.O \\ HO \end{matrix}\Big\} SO_2$ in $C_2H_5.OH$ (Aethylalkohol) und SO_3, dagegen die Sulfonsäure $C_4H_4\begin{cases} OH \\ SO_2.OH \end{cases}$ in $C_4H_4\begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$ und SO_2 zerlegt. Sehr häufig schlägt man den Weg, Bildung von Sulfonsäuren und Zersetzung derselben durch Schmelzen mit Alkalien ein, um von den aromatischen Kohlenwasserstoffen oder auch Phenolen zu den ein- bez. mehrwerthigen Phenolen zu gelangen, und es kann dieser Vorgang als eine Oxydation des Kohlenwasserstoffs durch den Sauerstoff der Schwefelsäure aufgefaßt werden.

Noch einiger anderer Arten schwefelhaltiger Derivate des Benzols sei in Beispielen kurz gedacht. Die Benzolsulfonsäure geht durch Erhitzen ihres Natronsalzes mit Phosphorpentachlorid in Phenylsulfonchlorid, $C_6H_5.SO_2Cl$, und durch Behandeln des Letzteren mit Natrium in das Natriumsalz der Phenylsulfinsäure (oder benzolschwefligen Säure), $C_6H_5.SO_2H$, über, welche als ein Reductionsprodukt der Phenylsulfonsäure aufzufassen ist und auch sehr leicht, schon durch den Sauerstoff der Luft, wieder in Phenylsulfonsäure übergeht. Wirkt Schwefelsäureanhydrit auf Benzol ein, so entsteht neben Phenylsulfonsäure die Verbindung $C_6H_5.SO_2.C_6H_5$, Diphenylsulfuryl (Sulfobenzid):

$$2C_6H_6 + 2SO_3 = C_6H_5.SO_2.C_6H_5 + H_2SO_4.$$

Wirkt Phosphorpentasulfid auf Phenol ein, so wird der Sauerstoff des Letzteren durch Schwefel ersetzt und man erhält Phenylhydrosulfid oder Phenylmercaptan, $C_6H_5.SH$, welches auch durch völlige Reduction der Phenylsulfonsäure mittelst Zink und Salzsäure entsteht:

$$C_6H_5.SO_2Cl + 6H = 2H_2O + HCl + C_6H_5.SH.$$

Als Nebenprodukt bei der Darstellung des Phenylmercaptans tritt Diphenylsulfid, $C_6H_5.S.C_6H_5$, auf; durch Oxydation geht das Erstere in Diphenyldisulfid, $C_6H_5.S.S.C_6H_5$, über.

Stickstoffhaltige Benzolderivate.

Durch Einwirkung sehr concentrirter Salpetersäure werden die aromatischen Verbindungen sehr leicht in Nitroprodukte

verwandelt. Dieser Proceß besteht darin, daß aus dem Benzol oder Benzolrest ein Wasserstoffatom oder mehrere austreten, während jedes in Wirkung tretende Molekül der Salpetersäure Hydroxyl verliert, und daß sich, unter gleichzeitiger Entstehung von Wasser, das Salpetersäureradical Nitryl, NO_2, an der Stelle des aus der aromatischen Verbindung ausgetretenen Wasserstoffs, Atom für Atom, in dieselbe einfügt; z. B.:

$$C_6H_6 + HO-N\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix} = HOH + (C_6H_5)-N\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix}.$$

(Nitrobenzol)

$$C_6H_5.OH + HO-N\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix} = HOH + HO.(C_6H_4)-N\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix}.$$

(Nitrophenol)

$$C_6H_5.OH + 3HO.NO_2 = 3HOH + HO.(C_6H_2)\begin{cases}NO_2\\NO_2\\NO_2\end{cases}.$$

(Trinitrophenol oder Pikrinsäure)

Aeußerlich ähnlich, aber in ganz anderem Sinne, verläuft die Bildung der früher auch als Nitrokörper bezeichneten Salpetersäureester der Alkohole; z. B.:

$$C_2H_5.OH + HO.NO_2 = HOH + C_2H_5.O.NO_2.$$

(Aethylnitrat)

$$C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + 3HO.NO_2 = 3HOH + C_3H_5\begin{cases}O.NO_2\\O.NO_2\\O.NO_2\end{cases}.$$

Glyceryltrinitrat
(früher Trinitrolglycerin genannt).

Ein ähnlicher Unterschied, wie in der Constitution von Nitrophenol und Aethylnitrat, zeigt sich auch in der von Nitrobenzol, $(C_6H_5)-N\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix}$ und Aethylnitrit, $(C_2H_5)-O-N=O$. Wir sehen, daß in den Nitroprodukten der Benzolrest in unmittelbarer Verbindung mit dem Stickstoff steht, während in den Nitraten und Nitriten das Alkoholradical durch ein Sauerstoffatom mit dem Stickstoff vereinigt ist, und dies mag die Ursache des verschiedenen Verhaltens dieser beiden Arten von Stickstoffverbindungen sein. Während die Ester der Salpetersäure und salpetrigen Säure durch starke Basen unter Rück-

bildung der Alkohole zersetzt werden, widerstehen die Nitroverbindungen diesen Agentien. Während ferner die salpetersauren und salpetrigsauren Salze der Alkohole durch Behandlung mit nascirendem Wasserstoff unter Reduction der Gruppen NO_2 und NO und Abspaltung des Stickstoffs wieder in Alkohole übergehen, tritt bei einer solchen Behandlung der Nitroverbindungen eine Verwandelung des Radicals NO_2 in Amid, NH_2, ein, welches in Verbindung mit dem Kohlenwasserstoffrest verbleibt und so entsteht eine Amidoverbindung; z. B.:

$$C_6H_5.NO_2 + 3H_2 = \underset{\text{(Amidobenzol)}}{C_6H_5.NH_2} + 2H_2O.$$

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\NO_2\end{cases} + 3H_2 = \underset{\text{(Amidophenol)}}{C_6H_4\begin{cases}OH\\NH_2\end{cases}} + 2H_2O.$$

Dem Nitrobenzol ganz analoge Verbindungen sind übrigens die Nitromethane, d. h. die Nitrylverbindungen der Alkoholradicale, und es verhalten sich dieselben in analoger Weise verschieden von den ihnen isomeren Nitriten der Alkohole; z. B.:

$$\underset{\text{(Nitromethan)}}{(CH_3)-N\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix}} \text{ isomer mit } \underset{\text{(Methylnitrit)}}{(CH_3)-O-N=O}.$$

Der Eintritt der Amidgruppe in eine organische Verbindung hat immer die Entstehung basischer bez. die Abschwächung saurer Beschaffenheit zur Folge. Die Amidosubstitutionsprodukte der aromatischen Kohlenwasserstoffe sind wirkliche Basen und den Alkylaminen zu vergleichen, weshalb man auch z. B. das Amidobenzol oder Anilin als Phenylamin, $C_6H_5.NH_2$, bezeichnet. Die Homologen des Anilins, z. B. Amidotoluol oder Toluidin oder Toluylamin, $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NH_2\end{cases}$, sowie Amidoxylol oder Xylidin, $C_6H_3\begin{cases}(CH_3)_2\\NH_2\end{cases}$, welche man aus den entsprechenden Nitroverbindungen ebenfalls durch Behandlung mit nascirendem Wasserstoff erhält, verhalten sich wie das Anilin selbst und wie das Ammoniak als einsäurige Basen und liefern krystallisirte Salze, als deren Vorbilder wir erwähnen: Anilinhydrochlorat, $C_6H_5.\overset{v}{N}\begin{cases}H_2\\H\\Cl\end{cases}$,

Anilinnitrat, $C_6H_5.\overset{v}{N}\begin{cases}H_2\\H\\O.NO_2\end{cases}$, Anilinoxalat,

$C_6H_5.N\begin{cases}H_2\\H\\O.(C_2O_2).O\end{cases}\begin{matrix}H_2\\H\\ \end{matrix}\Big\}N.C_6H_5.$

Außerdem kennt man noch zweisäurige Basen. Eine solche leitet sich vom Benzol selbst durch Substitution zweier Wasserstoffatome durch zwei Amidatome ab, das in drei Isomeren auftretende Diamidobenzol, $C_6H_4(NH_2)_2$, auch als Phenylendiamin bezeichnet, indem man es mit den Alkylendiaminen vergleicht. Man gewinnt diese Base durch Behandlung der drei isomeren Nitroaniline, $C_6H_4.NO_2.NH_2$, mit nascirendem Wasserstoff. Von den aromatischen Amidobasen leiten sich nun zahlreiche Derivate ab. Der Eintritt eines Halogens oder von Nitryl für Benzolwasserstoff in einer Amidobase hat die Abschwächung der basischen Eigenschaft derselben zur Folge; so ist z. B. das Dichloranilin, $C_6H_3.Cl_2.NH_2$, keine Basis mehr. Wie in den Alkylaminen läßt sich auch in den aromatischen Amidobasen der Wasserstoff des Amids durch Alkoholradicale ersetzen und so ergeben sich secundäre oder Imid- und tertiäre oder Nitril-Basen, z. B. Methylanilin, $N\begin{cases}C_6H_5\\CH_3\\H\end{cases}$, und Dimethylanilin, $N\begin{cases}C_6H_5\\(CH_3)_2\end{cases}$. Sehr leicht geschieht diese Substitution durch Mischen der Amidobase mit dem Jodid des Alkoholradicals; z. B.:

$$C_6H_5.NH_2 + CH_3.J = C_6H_5.\overset{v}{N}\begin{cases}H\\CH_3\\H\\J\end{cases}$$

(Jodwasserstoff-Methylanilin).

Schwieriger, aber für die Fabrikation der in der Farbentechnik erforderten Methylsubstitutionsprodukte des Anilins geeigneter, ist die Darstellung derselben durch Erhitzen von chlorwasserstoffsaurem Anilin mit Methylalkohol im Autoclaven; der Proceß kann z. B. folgendermaßen verlaufen:

$$C_6H_5.NH_2HCl + 2CH_3.OH = C_6H_5.N(CH_3)_2HCl + 2H_2O.$$

Durch starke Basen werden Mono- und Dimethylanilin aus ihren Salzen abgeschieden. Das Dimethylanilin kann sich, analog dem Trimethylamin, nicht nur mit Chlor- oder Jodwasserstoff, sondern auch mit einem Molekül Methylchlorid oder -jodid vereinigen und so erhält man das Chlorid oder Jodid eines substituirten Ammoniums, welches durch Umsetzung mit Silberoxyd und Wasser in die starke Base Trimethylphenylammoniumhydroxyd, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}N.OH$, übergeht. Bei der Einwirkung von Methylalkohol auf salzsaures Anilin entstehen übrigens die Chloride der Imid-, der Nitril- und der Ammonium-Base nebeneinander.

Auch sei auf Isomeriefälle bei diesen Basen hingewiesen, welche ihre Ursache in der verschiedenen Rolle haben, welche das Methyl als Substituent spielt, da es entweder den Wasserstoff des Benzols oder den des Ammoniaks ersetzen kann; so ist Amidotoluol oder Toluidin, $C_6H_4.\left\{\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}\right.$, isomer dem Methylanilin $C_6H_5.N\left\{\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right.$, Amidoxylol oder Xylidin, $C_6H_3\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\NH_2\end{matrix}\right.$, isomer dem Methyltoluidin, $C_6H_4.\left\{\begin{matrix}CH_3\\NH.CH_3\end{matrix}\right.$, u. s. f.

Eine noch in anderer Weise verursachte Isomerie erblicken wir beispielsweise zwischen Toluidin $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}\right.$ und Benzylamin $(C_6H_5.CH_2)NH_2$ (siehe oben).

Der Amidwasserstoff im Anilin sowie im Toluidin kann auch durch Phenyl oder Toluyl, $C_6H_4.CH_3$, ersetzt werden; so erhält man z. B. Diphenylamin durch starkes Erhitzen von Anilin mit Chlorwasserstoffanilin:

$$\overset{V}{N}(C_6H_5)H_2HCl + \overset{III}{N}(C_6H_5)H_2 = NH_3 + \overset{V}{N}(C_6H_5)_2HHCl.$$

In analoger Weise erhält man Ditoluylamin, $N(C_6H_4.CH_3)_2H$, und Phenyltoluylamin, $N(C_6H_5)(C_6H_4.CH_3)H$, Basen, welche, wie die ersterwähnte, Anwendung in der Farbentechnik finden. Die basische Beschaffenheit des Anilins oder Tolui-

dins geht durch den Eintritt von Phenyl oder Toluyl mehr und mehr verloren; so sind die Salze z. B. des Diphenylamins schon durch Wasser zersetzbar, während das Triphenylamin $N(C_6H_5)_3$ sich gar nicht mit Säure verbindet. Es prägt sich hierin ein Unterschied aus zwischen den aromatischen Amidobasen und den Alkylaminen, insofern letztere durch weiteren Ersatz von Ammoniakwasserstoff durch Alkyle in stärkere Basen übergehen. Metallisches Kalium verdrängt aus der Amidgruppe des Anilins Wasserstoff, wodurch neben Mono- auch Dikaliumanilin entsteht, was sich daraus schließen läßt, daß das Produkt beim Erhitzen mit Brombenzol neben Diphenylamin auch Triphenylamin liefert.

Dem Ammoniak analog verhalten sich Anilin und Toluidin in Bezug auf die Ersetzbarkeit des an Stickstoff gebundenen Wasserstoffs durch Säureradicale. Diese den Säureamiden (Amidverbindungen der Säureradicale oder Acidoxyle), z. B. dem Acetamid, $(C_2H_3O).NH_2$, oder treffender, den Alkylacidoxylamin, z. B. dem Acetyläthylaminen, $\left.\begin{matrix}(C_2H_5\\(C_2H_3O)\end{matrix}\right\}NH$, analogen und als Anilide bez. Toluide bezeichneten Verbindungen gewinnt man auch in analoger Weise, wie jene, nämlich entweder durch Erhitzen von Anilin- oder Toluidinsalzen unter Abspaltung von Wasser; z. B.:

$$C_6H_5.N\left\{\begin{matrix}H_2\\H\\O.(C_2H_3O)\end{matrix}\right. = H_2O + C_6H_5.N\left\{\begin{matrix}H\\(C_2H_3O),\end{matrix}\right.$$

(Essigsaures Anilin) (Acetanilid oder Phenylacetylamid),

oder durch Einwirkung von Anilin oder Toluidin auf das Anhydrit, oder einen Ester oder das Chlorid der betreffenden Säure. Zweibasische Säuren werden zweierlei derartige Produkte liefern, so giebt die Oxalsäure entweder Oxanilid,

$$\begin{matrix}CO.N(C_6H_5)H\\|\\CO.N(C_6H_5)H\end{matrix}$$

, oder einbasische Oxanilsäure (phenylirte Oxaminsäure),

$$\begin{matrix}CO.N(C_6H_5)H.\\|\\CO.OH\end{matrix}$$

Die Anilide werden häufig als Zwischenprodukte bei der Darstellung von Derivaten des Anilins benutzt. So bildet sich

z. B. Nitranilin, $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\NH_2\end{cases}$, nicht durch Behandlung von Anilin mit Salpetersäure. Um es darzustellen, nitrirt man Acetanilid oder andere Anilide und zersetzt die Verbindung durch Kochen mit Kalilauge:

$$C_6H_4.NO_2.N\begin{cases}H\\C_2H_3O\end{cases} + KOH = C_6H_4\begin{cases}NO_2\\NH_2\end{cases} + C_2H_3O.OK.$$

Der den Aniliden gemeinsame Anilinrest ($C_6H_5.NH$) spielt eine ähnliche Rolle wie in jenen, im Phenylharnstoff, $CO\begin{matrix}—N(C_6H_5)H\\—NH_2\end{matrix}$, im Phenylthioharnstoff, $CS\begin{matrix}—N(C_6H_5)H\\—NH_2\end{matrix}$, und anderen Verbindungen, während der Rest oder das Radical ($C_6H_5.N$), z. B. im Phenylsenföl $CS{=}N—(C_6H_5)$ angetroffen wird.

Zwischen dem Nitro- und Amidobenzol stehen eigenthümliche Verbindungen, die Azoverbindungen des Benzols, welche zwei durch eine Gruppe von zwei Stickstoffatomen (N_2) zusammengehaltene Phenylatome enthalten. Dieselben bilden sich aus dem Nitrobenzol durch Einwirkung gewisser Reductionsmittel. Wird Nitrobenzol in alkoholischer, durch Essigsäure schwach sauer gehaltener Lösung mit Natriumamalgam behandelt, so entsteht Azooxybenzol und Azobenzol:

$$2C_6H_5.NO_2—3O = (C_6H_5)—N—N—(C_6H_5) \text{ (Azooxybenzol)}, \quad \text{(N—N bridged by } \diagdown\!\diagup \text{ O)}$$

$$2C_6H_5.NO_2—4O = (C_6H_5)—N{=}N—(C_6H_5) \text{ (Azobenzol)}.$$

Letzteres erhält man auch beim Destilliren einer Mischung von Nitrobenzol mit Aetzkali und Alkohol, wobei der letztere zu Essigsäure oxydirt wird. Auch auf umgekehrtem Wege, nämlich durch Oxydation von Anilin, z. B. bei Einwirkung von Kaliumpermanganat auf salzsaures Anilin erhält man jene beiden Azoverbindungen.

Das Azobenzol verbindet sich bei weiterer Einwirkung von nascirendem Wasserstoff mit letzterem zu Hydrazobenzol, $(C_6H_5)—\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}—\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}—(C_6H_5)$, welches durch Erhitzen in Anilin und Azobenzol zerfällt, und durch Oxydation leicht in Azobenzol übergeht. Durch Mineralsäuren verwandelt sich das Hydrazo-

benzol in die isomere Base **Benzidin** oder **Diamidodiphenyl**, $H_2N-(C_6H_4)-(C_6H_4)-NH_2$, in welcher zwei Benzolkerne direkt miteinander verbunden sind. Durch Aufnahme von noch zwei Atomen Wasserstoff giebt das Hydrazobenzol zwei Moleküle Anilin. Dieser abgestufte Uebergang von Nitrobenzol in Anilin wird durch folgende Zusammenstellung noch deutlicher werden:

$C_6H_5.NO_2$,
$C_6H_5.(N_2O).C_6H_5$ (Azo-oxybenzol),
$C_6H_5.(N_2).C_6H_5$ (Azobenzol),
$C_6H_5.(NH)_2.C_6H_5$ (Hydrazobenzol),
$C_6H_5.NH_2$.

Sehr bezeichnend für die aromatischen Amidoverbindungen ist endlich ihr **Verhalten gegen salpetrige Säure**. Die letztere wirkt auf die Amid enthaltenden Fettkörper derartig ein, daß die Amidgruppe unter Oxydation des Wasserstoffs und Freiwerden ihres Stickstoffs, sowie desjenigen der salpetrigen Säure, zerstört und durch Hydroxyl ersetzt wird, sodaß z. B. aus einer Alkylaminbase der betreffende Alkohol regenerirt wird:

$$C_2H_5.NH_2 + HO.NO = C_2H_5.OH + H_2O + 2N.$$

Dagegen vollzieht sich dieser Proceß bei den aromatischen Amidoverbindungen, z. B. bei dem Anilin, in zwei Phasen. Zunächst wird wohl der Wasserstoff des Amids oxydirt, aber dessen Stickstoffatom wird nicht abgespalten, sondern mit dem nascirenden Stickstoffatom der salpetrigen Säure vereinigt, sodaß das einwerthige Radical **Diazobenzol**, $(C_6H_5.N_2)$, entsteht, dessen Constitution noch nicht entschieden ist, aber vielleicht durch eine der beiden folgenden Formeln ausgedrückt wird:

$$(C_6H_5)-N=N- \text{ oder } (C_6H_5)-\overset{V}{\underset{\underset{N}{|||}}{N}}-.$$

Nach der letzteren Auffassung erscheint das Diazobenzol als ein Ammonium, worin ein Wasserstoffatom durch Phenyl und drei Wasserstoffatome durch ein dreiwerthig fungirendes Stickstoffatom ersetzt sind. In jedem Fall enthält das Diazobenzol die zweiwerthige Gruppe (N_2), ebenso wie auch die Azoverbindungen. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf salpeter=

saures Anilin gewinnt man Diazobenzolnitrat, $C_6H_5.(N_2).O.NO_2$:

$$C_6H_5.NH_2.HO.NO_2 + HO.NO = 2H_2O + C_6H_5.\overset{II}{(N_2)}.O.NO_2.$$

Dieses Salz wird aber schon durch Kochen mit viel Wasser zersetzt und hierbei verläuft die zweite Phase jenes Processes, nämlich das Freiwerden des Stickstoffs und der Ersatz der Gruppe (N_2) durch Hydroxyl, sodaß man Phenol erhält:

$$C_6H_5.(N_2).O.NO_2 + HOH = C_6H_5.OH + N_2 + HNO_3.$$

Sind hierbei starke Säuren zugegen, so nehmen diese an der Reaction Theil; so erzeugt Salpetersäure die Nitrophenole, Jodwasserstoff bildet Jodbenzol:

$$C_6H_5.(N_2).O.NO_2 + HJ = C_6H_5J + N_2 + HNO_3.$$

Diazobenzolschwefelsäure geht beim Kochen mit absolutem Alkohol, indem dieser zu Aldehyd oxydirt wird, in Benzol über:

$$C_6H_5.(N_2).O.SO_2.OH + C_2H_5.OH = C_6H_6 + N_2 + HO.SO_2.OH + C_2H_4O.$$

Als Beispiele einiger complicirter Azo- bez. Diazokörper seien folgende angeführt. Wenn eine alkoholische Lösung von Diazobenzolnitrat auf Anilin einwirkt, auch, wenn salpetrige Säure in eine kalte alkoholische Lösung von Anilin geleitet wird, bildet sich Diazoamidobenzol, $C_6H_5.N\begin{cases}H\\(N_2).C_6H_5\end{cases}$. Diese Verbindung hat die Eigenthümlichkeit, sich durch Berührung mit etwas Anilinsalz in alkoholischer Lösung in das isomere Amidoazobenzol $(C_6H_5).N=N.(C_6H_4)NH_2$ umzuwandeln, welche letztere Verbindung auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine warme concentrirte Lösung von Anilin in Alkohol entsteht, und welche unter dem Namen Anilingelb als Farbstoff benutzt wird.

Aehnlich ist die Bildung des als brauner Farbstoff (Bismarckbraun, Phenylenbraun) benutzten Triamidoazobenzols, $H_2N.C_6H_4.(N_2).C_6H_3(NH_2)_2$; dasselbe entsteht neben zwei anderen Basen durch Mischung einer kalten verdünnten neutralen Lösung von salzsaurem Para-Diamidobenzol (Phenylendiamin), $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases},2HCl$, mit salpetrigsaurem Natron. Auch diese Verbindung entsteht erst durch molekulare Umlage-

rung aus einer sich zuvor bildenden isomeren Substanz, dem Amidodiazo-Diamidobenzol, $H_2N.(C_6H_4)(N_2)HN \atop H_2N \} C_6H_4$.
Da alle Amidoverbindungen des Benzolkerns sich gegen salpetrige Säure in analoger Weise verhalten und die entstehenden Diazoverbindungen die gleichen Umsetzungen wie das Diazobenzol erfahren, so sind diese sehr zersetzlichen Verbindungen ein wichtiges Hülfsmittel zur künstlichen Darstellung der Phenole und anderer Substitutionsprodukte durch eine glatte Reaction. Man ist dadurch in den Stand gesetzt, nicht nur viele isomere Verbindungen zu gewinnen, sondern auch deren nähere Constitution zu erkennen.

Chinone des Benzols.

Unter dieser Bezeichnung begreift man eine eigenthümliche Classe aromatischer Verbindungen, welche zu den zweiwerthigen Phenolen in nächster Beziehung stehen. Sie lassen sich von dem Benzol durch Vertretung zweier Wasserstoffatome durch zwei Sauerstoffatome ableiten. Derartige Verbindungen sind bei allen dem Benzol homologen und den Benzolkern enthaltenden Kohlenwasserstoffen theoretisch möglich, und es können in ihnen die noch vorhandenen Wasserstoffatome des Benzolkerns durch alle jene Elemente und Atomgruppen vertreten werden, welchen wir bei den Substitutionsderivaten anderer aromatischer Verbindungen begegnen. Zu gewissen zweiwerthigen Phenolen stehen die Chinone insofern in nächster Beziehung, als sie durch nascirenden Wasserstoff leicht in diese zweiwerthigen Phenole übergehen, während die letzteren durch Oxydation in Chinone verwandelt werden.

Am bekanntesten ist die Verbindung $C_6H_4\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.$, Benzochinon oder Chinon, welche durch Oxydation des Hydrochinons $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ bei der Destillation zahlreicher Pflanzenextrakte mit Braunstein und Schwefelsäure, am reichlichsten durch vorsichtige Oxydation der Chinasäure $C_7H_{12}O_6$ mit genanntem Oxydationsgemisch gewonnen wird. Die Chinasäure, hauptsächlich in den Chinarinden als Chininsalz ent-

halten, liefert bei der Verkohlung Hydrochinon, Brenzcatechin, Benzoësäure, Phenol u. a. m., bei der erwähnten Oxydation Ameisensäure, Kohlensäure und Chinon, und sie kann als das Hexahydrür einer Tetroxybenzoësäure, als $C_6H_7(OH)_4.COOH$ aufgefaßt werden.

Das Hydrochinon, $C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$, ein Dioxybenzol, also zweiwerthiges Phenol, entsteht durch Spaltung eines Glycosides, des Arbutins, ferner aus Para-Nitrophenol durch Verwandlung in Nitroanisol, Amidoanisol, Diazoanisol und Zersetzung des letzteren durch Kochen mit Wasser[1]), besonders leicht auch durch Addition von Wasserstoff zu dem Chinon und zwar durch Einleiten von schwefliger Säure zu in Wasser suspendirtem Chinon:

$$C_6H_4O_2 + SO_2 + 2H_2O = C_6H_4(OH)_2 + H_2SO_4.$$

Durch Oxydationsmittel geht das Hydrochinon leicht wieder in Chinon über, und deshalb können Chlorsubstitutionsprodukte nicht direkt aus Hydrochinon erhalten werden, da sich zuerst Chinon bildet, aber dessen Substitutionsprodukte gehen durch wässrige schweflige Säure wieder in Hydrochinonderivate über. Das Chinon wird durch Chlor in Tetrachlorchinon oder Chloranil, $C_6Cl_4O_2$, verwandelt, ein Produkt, welches man auch aus Phenol, Anilin, Salicylsäure und vielen anderen aromatischen Substanzen durch Salzsäure und chlorsaures Kali erhält; dasselbe geht durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in Hexachlorbenzol, C_6Cl_6, über und wird durch wässrige schweflige Säure in Tetrachlorhydrochinon, $C_6Cl_4(OH)_2$, verwandelt.

Die chemische Constitution des Chinons ist noch zweifelhaft. Da bei Zugrundelegung des Kekulé'schen Benzolringes sich an jedem Kohlenstoffatom nur ein Wasserstoffatom angelagert findet, so bietet die Deutung der Vertretung zweier, dann natürlich zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen angehörender Wasserstoffatome durch zwei zweiwerthige Sauerstoffatome einige Schwierigkeit. Gegenwärtig werden hauptsächlich drei Anschauungen discutirt, welche sich schematisch durch folgende Figuren erläutern lassen:

---

[1]) Salkowsky, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, S. 1009.

```
      1.                    2.                  3.
      H                     O                  H   H
      C                     ‖                  C—C
    /   \\                  C               O/ |   | \O
  HC      C—O             /   \              \C   C/
  ‖       |  |          HC     CH             ‖   ‖
  HC      C—O           ‖      ‖              C—C
    \   //              HC     CH             H   H
      C                   \   /
      H                     C
                            ‖
                            O
```

Gegen die zweite Ansicht, nach welcher das Chinon eine gewisse Analogie vom Aceton besitzt, wird geltend gemacht, daß bei dem Vorhandensein zweier Gruppen (C=O) durch Aufnahme von Wasserstoff die Bildung von $C_6H_6\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ zu erwarten sei, analog wie sich aus Aceton, $\begin{matrix}CH_3\\|\\C{=}O\\|\\CH_3\end{matrix}$, durch Wasserstoffaddition secundärer Propylalkohol bildet: $\begin{matrix}CH_3\\|\\CHOH\\|\\CH_3\end{matrix}$, während doch das Chinon in Wirklichkeit in $C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ übergeht und ferner wendet man ein, daß bei Behandlung von $C_6Cl_4O_2$ mit PCl_5 nach Anschauung 2 die Bildung von C_6Cl_8 zu erwarten sei, während sich wirklich C_6Cl_6 bildet. Diese beiden Einwände sind aber zugleich Stützen für die erste Ansicht, nach welcher die zweiwerthige Gruppe (O—O) im Chinon angenommen wird. Vielfach ist denn auch dem Chinon die Superoxydformel $C_6H_4\begin{matrix}\diagup O\\ \;\;|\\ \diagdown O\end{matrix}$ gegeben worden, ohne daß indeß die ihr zu Grunde liegende Anschauung fest begründet wäre. Es giebt nämlich unter den zahlreichen aromatischen Verbindungen vom Charakter des Chi-

nons wenigstens einige, bei welchen Gründe für die Annahme vorliegen, der Sauerstoff sei zweiwerthig an Kohlenstoff zu (CO) gebunden, wobei dann selbstverständlich nur noch zwei doppelte Bindungen im Kohlenstoffkern bleiben können. Für die erste Anschauung, nämlich für die einwerthige Bindung der zwei Sauerstoffatome an zwei benachbarte Kohlenstoffatome, glaubte man auch eine Stütze zu finden in dem leichten Uebergang von Chinon in Hydrochinon und umgekehrt, und man schloß hieraus andrerseits auf die Orthostellung der Hydroxylatome im Hydrochinon. Indessen muß Hydrochinon jetzt der Parareihe zugerechnet werden, da es, wie oben angeführt, aus Paranitrophenol zu erhalten ist und außerdem entsteht Chinon durch Oxydation von Para-Diamidobenzol[1]) und Para-Amidophenol[2]). Bezüglich der Stellung der Sauerstoffatome im Chinon (1, 3) würde die zweite Anschauung mit den zuletzt angeführten Entstehungsarten von Chinon und Hydrochinon im Einklang sein.

Aromatische Alkohole.

Die Ersetzung eines Wasserstoffatoms des Benzols durch Hydroxyl führt in Folge der Constitution dieses Kohlenwasserstoffs nur zu einer einzigen Art von Verbindung, dem Phenol. Anders ist es bei den Homologen des Benzols im weiteren Sinne, d. h. bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Alkoholradicalen als Seitenketten. Wird bei diesen ein Wasserstoffatom des Benzolrestes durch Hydroxyl ersetzt, so gelangt man zu den einwerthigen Phenolen; wird aber von dieser Substitution ein Wasserstoffatom eines der angelagerten Alkoholradicale betroffen, so ergeben sich die jenen Phenolen metameren einwerthigen Alkohole.

So leiten sich vom Toluol ab als Phenole die Oxytoluole oder Kresole, $C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_3\end{cases}$, und auch der Benzylalkohol oder Phenyl-Methylalkohol, $C_6H_5.CH_2OH$. Von den Xylolen stammen ab als Phenole die Oxyxylole oder Xylenole, $C_6H_3(OH)\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$, aber auch der Tolyl-

[1]) Hofmann, Jahresbericht 1863. S. 415.
[2]) Körner, Bull. de l'acad. belg. [2] **24.** p. 166.

alkohol oder Methylphenylcarbinol, $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_2OH\end{cases}$.

Vom Aethylbenzol deriviren außer den Phenolen $C_6H_4\begin{cases}OH\\C_2H_5\end{cases}$ zwei Phenyläthylalkohole, der primäre Styrylalkohol, $C_6H_5.CH_2.CH_2.OH$, und ein secundärer, $C_6H_5.CH(OH).CH_3$. Von dem Allylbenzol $C_6H_5.C_3H_5$ leitet sich der primäre Phenylallylalkohol, Styronylalkohol oder Zimmtalkohol, $C_6H_5.CH = CH - CH_2OH$, ab u. s. w.

Faßt man diese aromatischen Alkohole als Substitutionsprodukte der einwerthigen Alkohole der Fettreihe, $C_nH_{2n+1}.OH$, auf, in deren Radicalen ein Wasserstoffatom durch Phenyl oder Toluyl oder analoge einwerthige Radicale ersetzt ist, so begreift man, daß sich an den aromatischen Alkoholen die Verhältnisse der Alkohole der Fettreihe wiederholen. Die ersteren bilden wie die letzteren Haloidsalze, Cyanide, Ester, Aethersäuren, Aether, Aminbasen u. s. w. und auch die zur Umwandelung dieser Derivate in einander benutzten Processe sind analoge. So bildet sich z. B. aus Benzylalkohol durch Einwirkung von Natrium Natriumbenzylat, $C_6H_5.CH_2.ONa$, durch Erhitzen mit Chlorwasserstoff oder Phosphorpentachlorid Benzylchlorid, $C_6H_5.CH_2.Cl$, beim Mischen mit Schwefelsäure die Benzylschwefelsäure, $C_6H_5.CH_2.HSO_4$, beim Erhitzen mit Schwefelsäure und einer organischen Säure der Benzylester der letzteren, z. B. Benzylacetat, $C_6H_5.CH_2.O.C_2H_3O$, beim Erhitzen mit wasserfreier Borsäure Dibenzyläther, $\begin{matrix}C_6H_5.CH_2\\C_6H_5.CH_2\end{matrix}\Big\}O$. Man erhält z. B. den Aethylbenzyläther, $C_2H_5.O.CH_2.C_6H_5$, ebensowohl aus Aethylchlorid und Natriumbenzylat, als aus Natriumäthylat und Benzylchlorid. Benzylchlorid giebt mit in Alkohol gelöstem Ammoniak das chlorwasserstoffsaure Salz des Benzylamins, $C_6H_5.CH_2.NH_2$ oder $N\begin{cases}H_2\\(C_6H_5.CH_2)\end{cases}$ (neben Di- und Tribenzylamin), mit Kaliumsulfhydrat ein echtes Mercaptan, $C_6H_5.CH_2SH$, mit Cyankalium Benzylcyanid, $C_6H_5.CH_2.CN$, mit Phenolkalium Phenylbenzyläther, $C_6H_5.O.CH_2.C_6H_5$, u. s. w. Auch in die aromatischen Amine, wie Anilin, Toluidin u. a., läßt sich das Radical Benzyl als Substituent für Wasserstoff in analoger Weise einführen, wie dies

mit Methyl und Aethyl möglich ist, und in dieser Hinsicht spielt das hierzu benutzte Benzylchlorid eine wichtige Rolle in der Farbentechnik.

Die primären unter den aromatischen Alkoholen gehen durch vorsichtige Oxydation (mit verdünnter Salpetersäure, zum Theil schon durch den atmosphärischen Sauerstoff) in ihr Aldehyd und die zugehörige Säure über, z. B.:

$C_6H_5.CH_2OH.$ Benzylalkohol	$C_6H_5.COH.$ Benzaldehyd	$C_6H_5.COOH.$ Benzoësäure
$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_2OH\end{cases}.$ Tolylalkohol	$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\COH\end{cases}.$ Toluylaldehyd	$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\COOH\end{cases}.$ Toluylsäure
$C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\\CH_2OH\end{cases}.$ Cymylalkohol oder Cuminalkohol	$C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\\COH\end{cases}.$ Cuminol	$C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\\COOH\end{cases}.$ Cuminsäure

$C_6H_5.CH.CH.CH_2.OH.$ Zimmtalkohol — $C_6H_5.CH.CH.COH.$ Zimmtaldehyd

$C_6H_5.CH.CH.COOH.$ Zimmtsäure

$C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_2OH\end{cases}.$ Ortho-Oxybenzylalkohol (Saligenin)	$C_6H_4\begin{cases}OH\\COH\end{cases}.$ Salicylige Säure	$C_6H_4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}.$ Salicylsäure
$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CH_2OH\end{cases}.$ Methyl-Paraoxybenzylalkohol (Anisalkohol)	$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\COH\end{cases}.$ Anisaldehyd	$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\COOH\end{cases}.$ Anissäure

Die secundären Alkohole gehen durch gemäßigte Oxydation in Ketone über, z. B.:

$C_6H_5.CH(OH).CH_3.$ Secundärer Phenyläthylalkohol — $C_6H_5.CO.CH_3.$ Phenylmethylketon (Acetophenon)

Durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam und Wasser) werden die Aldehyde und Ketone wieder in die entsprechenden Alkohole verwandelt.

Eine allgemeine Darstellungsweise dieser primären Alkohole ist die Zersetzung ihrer Aldehyde mit alkoholischer Kalilösung,

wobei neben dem Alkohol das Kalisalz der entsprechenden Säure erhalten wird, z. B.:

$$2(C_6H_5.COH) + KOH = C_6H_5.CH_2OH + C_6H_5.COOK.$$

Benzylaldehyd — Benzylalkohol — Benzoësaures Kali

Diejenigen primären Alkohole, welche von Methylbenzolen abstammen, lassen sich aus diesen Kohlenwasserstoffen dadurch darstellen, daß man die letzteren in der Siedetemperatur mit der erforderlichen Menge Chlor oder Brom behandelt, wodurch, wie schon oben angegeben, zunächst immer ein Atom Wasserstoff der Methylgruppe ersetzt wird, und daß man dann die entstandenen Chloride oder Bromide direkt mit Kalihydrat zersetzt, oder erst in den Essigsäureester überführt und diesen dann verseift. So gelangt man z. B. vom Toluol durch das Benzylchlorid, $C_6H_5.CH_2Cl$, hindurch zum Benzylalkohol, $C_6H_5.CH_2OH$. Läßt man auf siedendes Benzylchlorid noch mehr Chlor einwirken, so erhält man $C_6H_5.CHCl_2$ und $C_6H_5.CCl_3$; behandelt man aber Benzylchlorid in der Kälte bei Gegenwart von Jod mit Chlor, so wird der Wasserstoff des Phenyls ersetzt, und so gelangt man zu einer größeren Anzahl von Substitutionsprodukten, zuletzt zu Pentachlor-Benzodichlorid, $C_6Cl_5.CHCl_2$.

Von aromatischen zweiwerthigen Alkoholen oder Glycolen ist bis jetzt nur einer, der Tolylenalkohol, $C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\CH_2OH\end{cases}$, bekannt geworden. Behufs der Darstellung desselben wird das durch Einleiten von Chlor in siedendes Paraxylol erhaltene Tolylendibromid, $C_6H_4\begin{cases}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{cases}$, mit viel Wasser auf 180° erhitzt, wodurch es in das Tolylendihydrat übergeht. Wie zu erwarten, verwandelt sich dieses Glycol durch vorsichtige Oxydation in eine Benzoldicarbonsäure, $C_6H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$, und zwar in Terephtalsäure.

Eigenthümliche Verbindungen, welche ihres Gleichen in der Fettreihe nicht haben, sind die zweiwerthigen Oxyalkohole, welche wie die einwerthigen aromatischen Alkohole, ein Hydroxylatom in Verbindung mit einem phenylirten einwerthigen Alkoholradical enthalten und sich deshalb ganz wie einwerthige Alkohole verhalten, welche aber außerdem noch ein

zweites Hydroxylatom als Substituent für Benzolwasserstoff enthalten und deshalb zugleich die Rolle einwerthiger Phenole spielen. Ein solcher Oxyalkohol ist das Spaltungsprodukt des Glycerides Salicin, das Saligenin oder Ortho-Oxybenzylalkohol, $C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_2OH\end{cases}$, welches übrigens metamer mit den zweiatomigen Phenolen Orcin und Homobrenzcatechin, $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OH\\OH\end{cases}$, sowie mit Guajacol, $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\OH\end{cases}$, ist. Im Saligenin ist der Wasserstoff beider Hydroxylatome z. B. durch Methyl ersetzbar, sodaß dreierlei Methyläther desselben denkbar sind:

$$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CH_2OH\end{cases}\cdot \quad C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_2OCH_3\end{cases}\cdot \quad C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CH_2OCH_3\end{cases}\cdot$$

Eine Isomerie von der ersten dieser drei Verbindungen ist der Anisalkohol oder Methyl-Paraoxybenzylalkohol, $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CH_2OH\end{cases}\cdot$

Vom Zimmtalkohol (Styronylalkohol oder Phenylallylalkohol), $C_6H_5.CH{=}CH{-}CH_2OH$, einem Vertreter der wasserstoffärmeren Alkohole, ist man zu einem dreiwerthigen Alkohol, einem aromatischen Glycerin, gelangt. So, wie sich zur Allylgruppe im Zimmtalkohol zwei Wasserstoffatome unter Aufhebung der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome addiren können, wodurch der Phenylpropylalkohol, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2OH$, entsteht, so verbindet sich auch der Zimmtalkohol direkt mit zwei Atomen Brom und aus dem so entstehenden Styronyldibromidhydrat oder Phenyl-Dibromhydrin, $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2OH$, erhält man durch längeres Kochen mit Wasser das Phenylglycerin oder Stycerin,

$$\begin{array}{l}CH(C_6H_5)OH\\ |\\ CHOH\\ |\\ CH_2OH.\end{array}$$

Die Verbindungen, welche sich vom Zimmtalkohol nebst seinem Aldehyd und seiner Säure ableiten, faßt man übrigens gewöhnlich unter dem Begriff der Zimmtgruppe oder

Styronylverbindungen zusammen, wobei Styronyl die Bezeichnung für das einwerthige Radical ($C_6H_5.CH{=}CH$ — CH_2) ist.

Aromatische Säuren.

Alle aromatischen Säuren enthalten neben der Gruppe Carboxyl oder mehreren solchen einen Rest des Benzols. Das Carboxyl derselben entspringt immer aus der Veränderung eines an den Benzolrest angelagerten Alkoholradicales und zwar direkt aus der Oxydation des Methyls und deshalb kann das Benzol selbst ebensowenig wie einen primären Alkohol eine Carbonsäure bilden. Ist wie beim Toluol nur eine kohlenstoffhaltige Seitenkette vorhanden, so kann sich das Carboxyl nur einmal bilden (Monocarbonsäuren), sind aber mehrere Alkoholradicale an den Benzolkern angelagert, wie bei den Di- und Trimethylbenzolen, so können sich Säuren mit zwei und drei Carboxylgruppen bilden (Di- und Tricarbonsäuren):

C_6H_6.

$C_6H_5.CH_3$.	$C_6H_5.COOH$.		
Toluol	Benzoësäure		
$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$.	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}\right.$.	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.$.	
Dimethylbenzol	Toluylsäuren	Phtalsäuren	
$C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$.	$C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\COOH\end{matrix}\right.$.	$C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\COOH\\COOH\end{matrix}\right.$.	$C_6H_3\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\\COOH\end{matrix}\right.$.
Trimethylbenzol	Mesitylensäure	Uvitinsäure	Trimesinsäure

Während es noch nicht möglich war, mehr als vier Atome Methyl in das Benzol als Ersatz für Wasserstoff einzuführen, kennt man aber eine Hexacarbonsäure, in welcher sechs Carboxylatome an den Kohlenstoffkern des Benzols angelagert sind, die Mellithsäure, $C_6(COOH)_6$, deren Thonerdesalz das Mineral Honigstein ist. Wenn das Methylatom, aus welchem das Carboxyl entstanden ist, direkt an den Benzolrest angelagert war, so wird auch das Carboxyl direkt mit dem letzteren verbunden sein, wie z. B. in der Benzoësäure, $C_6H_5.COOH$, und in den

Toluylsäuren oder Methylbenzoësäuren, $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\COOH\end{cases}$ (eigentliche aromatische Säuren); war aber ein kohlenstoffreicheres Alkoholradical an den Benzolkern gebunden und geschah in diesem die Verwandlung einer Methylgruppe in Carboxyl, so wird das letztere nur indirekt, nämlich durch Vermittelung einer Gruppe (C_nH_{2n}) mit dem Benzolrest verbunden sein, wie z. B. in der α-Toluylsäure oder Phenylessigsäure, $C_6H_5.CH_2.COOH$ (sogenannte aromatisirte Fettsäuren). Bedenkt man noch, daß der Rest des aromatischen Kohlenwasserstoffs, mit welchem die Carboxyl enthaltenden Gruppen verbunden sind, ein Rest des Benzols oder ein Alkylsubstitutionsprodukt eines solchen sein kann, und daß außerdem auch hier die für die mehrfachen Substitutionsprodukte des Benzols überhaupt giltigen Isomeriefälle sich wiederholen müssen, so kann man schon hiernach die überraschend große Anzahl der aromatischen Säuren und zumal ihrer Isomerieen begreifen. So sind z. B. von der Formel $C_9H_{10}O_2$ folgende Meta- bez. Isomerieen möglich: drei Aethylbenzoësäuren, $C_6H_4\begin{cases}C_2H_5\\COOH\end{cases}$, sechs Dimethylbenzoësäuren, $C_6H_3\begin{cases}(CH_3)_2\\COOH\end{cases}$, eine α-Phenylpropionsäure, $C_6H_5.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.COOH$, eine β-Phenylpropionsäure, $C_6H_5.CH_2.CH_2.COOH$, drei Methylphenylessigsäuren, $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_2.COOH\end{cases}$.

Die aromatischen Säuren können aber auch noch Hydroxylatome als Ersatz für Benzolwasserstoff enthalten, und so ergeben sich die aromatischen Oxysäuren, welche zugleich die Rolle von ein- oder mehratomigen Phenolen spielen, wie z. B. die drei Oxybenzoësäuren, $C_6H_4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$, die Protocatechusäure, $C_6H_3\begin{cases}(OH)_2\\COOH\end{cases}$, die Orsellinsäure, $C_6H_2\begin{cases}CH_3\\(OH)_2\\COOH\end{cases}$, die Gallussäure, $C_6H_2\begin{cases}(OH)_3\\COOH\end{cases}$. Man nennt dieselben auch Phenolsäuren. In anderen Fällen tritt das Hydroxyl als Substituent für Wasserstoff in einer Gruppe (CH_2) oder (CH) der

Seitenketten auf, wie z. B. in der Phenylglycol- oder Mandelsäure, $\begin{matrix} CH(C_6H_5)OH \\ | \\ COOH \end{matrix}$, in den Phenylmilchsäuren, $C_6H_5.CH_2.CH(OH)COOH$ und $C_6H_5.CH\begin{cases} CH_2OH \\ COOH \end{cases}$, und diese Säuren spielen zugleich die Rolle von primären bez. secundären Alkoholen. Dieselben sind als aromatische Derivate der von den Fettsäuren derivirenden Alkoholsäuren bezeichnet worden. Eine noch andere Constitution drückt die Formel der Benzoylglycolsäure, $CH_2\begin{cases} O(C_6H_5.CO) \\ COOH \end{cases}$, und der mit ihr verwandten Hippursäure oder Benzoyl-Amidoessigsäure, $CH_2\begin{cases} NH(C_6H_5.CO) \\ COOH \end{cases}$, aus.

Die Basicität der aromatischen Säuren berechnet sich nach der Anzahl von Carboxylgruppen, die Werthigkeit dagegen nach der Anzahl der vorhandenen Hydroxylgruppen, und in diesem Sinne spricht man von ein-, zwei-, dreiwerthigen Monocarbonsäuren, Dicarbonsäure u. s. f.

Von allen aromatischen Säuren ist die Benzoësäure die am Genauesten studirte und es hat das Studium ihrer außerordentlich zahlreichen Derivate die theoretischen Anschauungen über die Constitution organischer Verbindungen wesentlich geläutert. Aus den Derivaten der Benzoësäure wurde die Radicaltheorie und namentlich die Theorie der sauerstoffhaltigen Radicale zuerst consequent entwickelt, was besonders den classischen Untersuchungen von Wöhler und Liebig über die Benzoylverbindungen (Annalen der Chemie. Bd. 3. S. 249 ff.) zu verdanken ist. In Bezug auf die Ausbildung der organischen Chemie hat die Benzoësäure ebenso mächtig beigetragen wie das Anilin, in dessen Derivaten die Lehre von der Substitution ein besonders reichhaltiges Beweismaterial fand.

Die aromatischen Säuren haben gewissermaßen eine Doppelnatur; sie erscheinen als Säuren der Ameisensäurereihe, der Oelsäure- oder Glycolsäurereihe, welche einen Benzolrest mit sich führen. Sie verhalten sich in Bezug auf Entstehung und Umwandlung analog den fetten Säuren und die Bezeichnungen Phenylameisensäure (für Benzoësäure), Phenylessigsäure, Phenyl-

propionsäure, Phenylglycolsäure, Phenylacrylsäure u. s. w. sind in der That zutreffend. Daneben können aber auch diejenigen Veränderungen in dem Benzolrest vor sich gehen, welche für die aromatischen Verbindungen überhaupt charakteristisch sind. Es läßt sich dies durch Anführung einiger Derivate der Benzoësäure veranschaulichen. In ganz analoger Weise, wie die Ester der fetten Säuren, werden die Benzoësäureester dargestellt, z. B. benzoësaures Methyl, $C_6H_5.COOCH_3$. Durch Destilliren eines Gemenges von Benzoësäure und Phosphorchlorid gewinnt man Benzoylchlorid, $C_6H_5.COCl$. Bei Einwirkung von benzoësaurem Natron auf Benzoylchlorid entsteht Benzoësäureanhydrit, $\begin{matrix} C_6H_5.CO \\ C_6H_5.CO \end{matrix}\!\!>\!O$. Durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit Ammoniak bildet sich Benzamid, $C_6H_5.CONH_2$. Dagegen zeigt die Benzoësäure ihre Natur als Benzolderivat in ihren Substitutionsprodukten, deren Bildung und Metamorphosen ganz analog denen der Benzolsubstitutionsprodukte sind; es seien genannt: die Chlorbenzoësäuren, z. B. $C_6H_4\begin{cases} Cl \\ COOH \end{cases}$ und $C_6H\begin{cases} Cl_4 \\ COOH \end{cases}$, die Nitrobenzoësäuren, z. B. $C_6H_3\begin{cases} (NO_2)_2 \\ COOH \end{cases}$, die Amidobenzoësäuren, z. B. $C_6H_4\begin{cases} NH_2 \\ COOH \end{cases}$, die Azobenzoësäuren $\begin{matrix} HO.CO.C_6H_4.N \\ \| \\ HO.CO.C_6H_4.N \end{matrix}$, die salpetersauren Diazobenzoësäuren, $C_6H_4\begin{cases} (N_2)ONO_2 \\ COOH \end{cases}$, die Benzoësulfonsäuren, z. B. $C_6H_3\begin{cases} (SO_2OH)_2 \\ COOH \end{cases}$, u. s. w.

Die Angabe einiger der wichtigsten Methoden zur Synthese der aromatischen Säuren wird die Schilderung ihrer Natur vervollständigen. Daß sich außerdem die aromatischen Säuren durch gemäßigte Oxydation ihrer Alkohole und Aldehyde, sowie der Kohlenwasserstoffe mit angelagerten Alkoholradicalen bilden, ist weiter oben schon hervorgehoben worden.

Die Thatsache, daß viele aromatische Säuren durch Erhitzen für sich oder mit Kalkhydrat in Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff oder ein Phenol oder eine minderbasische Säure zerfallen, legt den Gedanken nahe, dieselben aus diesen

Zersetzungsprodukten wieder aufzubauen. Die Möglichkeit, eine aromatische Oxysäure aus einem Phenol und Kohlensäure zusammenzusetzen, wird in glänzender Weise durch die (Jahrb. d. Erfind. 1875. S. 363) fabrikmäßig betriebene Synthese der Salicylsäure belegt. Auch die Chlor- und Bromsubstitutionsprodukte des Benzols und seiner Homologen verwandeln sich in ätherischer Lösung durch Einwirkung von Kohlensäure und freiem Natrium in Säuren, z. B.:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\Br\end{cases} + CO_2 + 2Na = NaBr + C_6H_4\begin{cases}CH_3\\COONa\end{cases}.$$

Para-Bromtoluol — Para-toluylsaures Natron

Ein analoger Weg ist die Behandlung der Bromsubstitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe mit Chlorkohlensäureester und Natriumamalgam in gelinder Wärme, z. B:

$$C_6H_5.Br + CO\begin{cases}OC_2H_5\\Cl\end{cases} + 2Na = NaBr + NaCl$$

Brombenzol (Chlorkohlensäure Aethylester)

$$+ C_6H_5.COOC_2H_5.$$

Benzoësäureäthylester

Auch die aromatischen Sulfonsäuren können als Uebergangsverbindungen benutzt werden, um z. B. von den Kohlenwasserstoffen zu den Säuren zu gelangen. Schmelzt man das Alkalisalz der Sulfonsäure mit ameisensaurem Alkali zusammen, so wird die Gruppe SO_2OH direkt gegen $COOH$ ausgetauscht, z. B.:

$$C_6H_5.SO_2OK + H.COOK = KHSO_3 + C_6H_5.COOK.$$

Benzolsulfonsaures Kali — Benzoësaures Kali

$$C_6H_4\begin{cases}SO_2OK\\COOK\end{cases} + H.COOK = KHSO_3 + C_6H_4\begin{cases}COOK\\COOK\end{cases}.$$

Benzoëmonosulfonsaures Kali — Isophtalsaures Kali

Die Darstellung der Nitrile der Säuren, d. h. der Cyanide der in letzteren enthaltenen Alkoholradicale und die Zersetzung der Nitrile durch Kochen mit wässrigen Alkalien, wobei die Gruppe (CN) in (COOH) übergeht und der Stickstoff als Ammoniak austritt, führt, wie zu den fetten, so auch zu den aromatischen Säuren. Wenn die darzustellende Säure das Carboxyl direkt am Benzolkern enthält, so hat man das Nitril

durch Destilliren der Sulfonsäure mit Cyankalium herzustellen, z. B.:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\SO_2OK\end{cases} + KCN = K_2SO_3 + C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CN\end{cases}.$$

Toluolsulfonsaures Kali — Toluylnitril

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CN\end{cases} + \begin{matrix}HOH\\HOH\end{matrix} = NH_3 + C_6H_4\begin{cases}CH_3\\COOH\end{cases}.$$

Toluylsäure

Will man die isomere α-Toluylsäure (Phenylessigsäure) erhalten, so hat man das Nitril derselben durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Alkohol und Cyankalium darzustellen:

$$C_6H_5.CH_2Cl + KCN = KCl + C_6H_5.CH_2.CN.$$

Benzylcyanid

$$C_6H_5.CH_2.CN + 2HOH = NH_3 + C_6H_5.CH_2.COOH.$$

α-Toluylsäure

Noch deutlicher wird die Constitution der Phenylessigsäure durch ihre Synthese aus Brombenzol und Chloressigester beim Erhitzen mit Kupfer auf 200°erwiesen:

$$C_6H_5Br + CH_2Cl.COOC_2H_5 + Cu_2 = Cu_2BrCl + C_6H_5.CH_2.COOC_2H_5.$$

Interessant sind die Synthesen der Hippursäure, von welchen die eine vielleicht auch im thierischen Organismus sich vollzieht, insofern Hippursäure im menschlichen Harn in reichlicher Menge nach dem Genuß von Benzoësäure, Bittermandelöl, Zimmtsäure und Chinasäure auftritt. Man erhält dieselbe durch Erhitzen von Benzoësäure mit Amidoessigsäure auf 170°:

$$C_6H_5.COOH + CH_2(NH_2).COOH = H_2O + CH_2\begin{cases}NH.(C_6H_5CO)\\COOH\end{cases};$$

oder durch Behandlung von Benzoylchlorid mit amidoessigsaurem Zink:

$$2(C_6H_5.COCl) + (CH_2[NH_2].COO)_2Zc = ZcCl_2 + 2\left[CH_2\begin{cases}NH.(C_6H_5.CO)\\COOH\end{cases}\right];$$

endlich auch durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Benzamid:

$$CH_2Cl.COOH + C_6H_5.CO.NH_2 = HCl + CH_2\begin{cases}NH.(C_6H_5.CO)\\COOH\end{cases}.$$

Die Elemente und einige Verbindungen derselben.

Schwefel.

Zur Darstellung von rauchender Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid hat Clemens Winkler[1]) ein Verfahren vorgeschlagen, welches auch in industrieller Beziehung eine Rolle zu spielen berufen sein dürfte. Seit langer Zeit weiß man, daß ein Gemenge von schwefeliger Säure und Luft erhebliche Mengen von wasserfreier Schwefelsäure zu bilden vermag, wenn man es bei mäßiger Glühhitze mit sogen. Contactsubstanzen, wie z. B. feinzertheilten Edelmetallen, indifferenten Metalloxyden, Porcellanscherben, Quarz, Ziegelstücken u. dgl. in Berührung bringt, und schon durch Plattner[2]) sind auf Muldnerhütten Versuche zur praktischen Ausnützung dieser Thatsache begonnen und später von Reich[3]) fortgesetzt worden. Damals handelte es sich jedoch nicht um die Gewinnung von Schwefelsäureanhydrid, sondern um die Ueberführung der aus den Röststätten entweichenden schwefeligen Säure in condensirbare Schwefelsäure. Als Contactsubstanz wurde glühender Quarz benutzt, dessen Wirksamkeit unter Umständen zwar eine ziemlich vollkommene, im Allgemeinen aber viel zu langsame war, als daß man mit den erzielten Erfolgen hätte zufrieden sein können.

Es giebt nun aber, wie erwähnt, noch andere und zwar weit wirksamere Contactsubstanzen, als Quarz, und unter diesen steht das feinzertheilte Platin, der Platinschwamm und das Platinschwarz oben an. Bei der Kostspieligkeit dieses Metalles vertheilt man es zweckmäßig auf eine große, an sich indifferente Oberfläche, wodurch seine Wirksamkeit anscheinend auch noch erhöht wird. Mit vollem Recht hat man in dieser Hinsicht den sogen. platinirten Asbest empfohlen, welchen man erhält, indem

[1]) Vergl. auch Wagner's Jahresbericht, 1873. S. 220.
[2]) Plattner, die metallurgischen Röstprocesse S. 339.
[3]) Reich, die bisherigen Versuche zur Beseitigung des schädlichen Einflusses des Hüttenrauches bei den fiscalischen Hüttenwerken zu Freiberg. S. 15.

man weichen, lose gefilzten Asbest mit einer concentrirten Lösung von Platinchlorid durchfeuchtet, ihn dann in Salmiaklösung eintaucht und nach dem Trocknen glüht. Das Product enthält eine verhältnißmäßig kleine Platinmenge auf ein großes Volumen Substanz vertheilt und erfüllt in Folge dessen seinen Zweck nicht nur in ausgezeichneter Weise, sondern läßt sich auch zu einem Preise herstellen, der seine Verwendung im Großen ermöglicht. Die Einwirkung des erhitzten platinirten Asbestes auf ein Gemenge von schwefeliger Säure und Sauerstoff kann unter Umständen eine äußerst kräftige, von reichlicher Anhydridbildung begleitete sein, aber sie ist es nicht in jedem Falle. Sie wird nämlich außerordentlich beeinflußt durch das Vorhandensein anderer indifferenter Gase, die, indem sie einfach als Verdünnungsmittel wirken, die Neigung der schwefeligen Säure, Sauerstoff aufzunehmen, abschwächen. Selbstverständlich werden auch Sauerstoff und schwefelige Säure indifferent bleiben und demgemäß als Verdünnungsmittel wirken, soweit sie nicht in dem zur Schwefelsäurebildung erforderlichen stöchiometrischen Verhältniß neben einander vorhanden sind, also das eine oder das andere der beiden Gase überwiegt. Man wird daher, um eine reichliche Anhydrid-Bildung zu erzielen, Sauerstoff und schwefelige Säure möglichst rein, und in äquivalenten Mengen auf einander einwirken lassen müssen.

Es ist nun aber eine bekannte Thatsache, daß die gewöhnliche englische Schwefelsäure bei starker Glühhitze in schwefelige Säure, Sauerstoff und Wasserdampf zerfällt. Von diesen drei Produkten läßt sich der Wasserdampf leicht und vollständig condensiren und es bleibt dann ein gasförmiges Gemenge von Sauerstoff und schwefeliger Säure in genau dem zur Bildung von Schwefelsäureanhydrid erforderlichen Verhältniß übrig. Auf diesem Wege gelang es, jede schädliche Zwischenlagerung indifferenter Gase zu umgehen, und es kam nun einfach darauf an, die von Wasser befreiten Spaltungsproducte der englischen Schwefelsäure auf dem Wege der Contactwirkung wieder zu vereinigen. Die Folge hiervon mußte die Bildung von Schwefelsäureanhydrid sein und der ganze Proceß läuft mithin auf eine indirecte Ueberführung der hydratischen Schwefelsäure in wasserfreie hinaus.

Um sich durch den Versuch zu überzeugen, ob und in

welchem Maße diese Umbildung möglich sei, bediente man sich eines einfachen Apparates, dessen Zusammenstellung auch ohne Skizze durch Folgendes verständlich sein wird. Ein schmiedeeisernes Rohr wurde innen und außen mit einem Gemisch von Chamotte und Wasserglas überzogen, dieses eingebrannt und das Rohr vollkommen mit Porcellanstücken gefüllt. Man erhitzte es hierauf in einem Kohlenofen zum starken Glühen, während durch eine zweischenklig gebogene Trichterröhre, die mittels eines Korkes in das eine Ende des Rohres eingesetzt war, Schwefelsäure von 66° stetig eintropfte. Zur Regulirung des Schwefelsäurezuflusses bediente man sich einer mit Schraubenquetschhahn versehenen Mariotte'schen Flasche, deren Säureinhalt vor Beginn des Versuches gewogen worden war.

Indem nun die sofort entstehenden Schwefelsäuredämpfe das mit Porcellanstücken erfüllte, hellrothglühende Rohr durchzogen, zerlegten sie sich, wenn auch nicht ganz, so doch ziemlich vollständig in schwefelige Säure, Sauerstoff und Wasserdampf. Es galt nun, dieses Gasgemisch völlig zu trocknen, und hierzu bediente man sich ebenfalls 66 grädiger Schwefelsäure. Als Trockengefäß wurde eine große, nach Art einer Waschflasche vorgerichtete Vorlage benützt, welche man vollkommen mit Bimssteinstücken füllte und diese hierauf mit einer ebenfalls sorgfältig gewogenen Menge concentrirter Schwefelsäure gänzlich durchtränkte. Die eine zum Boden führende Röhre dieses Gefäßes wurde mit der Ausmündung des Eisenrohres verbunden, so daß also das Gasgemisch seinen Weg durch die Bimssteinschicht nehmen mußte und dort zur Austrocknung gelangte. Außerdem fand alle der Zerlegung etwa entgangene Schwefelsäure in diesem Gefäße Gelegenheit zur Verdichtung.

Das so erhaltene trockene Gemenge von schwefeliger Säure und Sauerstoff trat hierauf in ein langes, sich erst horizontal fortsetzendes, dann abwärts gekrümmtes Glasrohr über, dessen horizontaler Theil mit platinirtem Asbest (mit 8,5 Proc. Platin) lose gefüllt war, während der verticale Schenkel in eine mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Vorlage ausmündete, die bestimmt war, das gebildete Schwefelsäureanhydrid aufzunehmen. An diese erste Vorlage ward eine zweite, ebenfalls mit Schwefelsäure beschickte, und an diese wieder eine dritte angeschlossen, welche letztere eine Lösung von Natriumcarbonat ent-

hielt und das etwa entweichende schwefeligsaure Gas zurückhalten sollte. Sowie nun der platinirte Asbest mit Hülfe eines Gasverbrennungsofens zum gelinden Glühen gebracht war, beobachtete man die reichliche Bildung von Schwefelsäureanhydrid, welches der Hauptmenge nach in der ersten Vorlage zur Lösung gelangte, sich zum Theil aber auch in festem Zustande in der Rohrleitung ablagerte. Die Operation verlief regelmäßig und ohne wesentliche Störung, so daß sie, einmal im Gang, kaum der Ueberwachung bedurfte. Nach Verlauf mehrerer Stunden wurde der Versuch unterbrochen, die zugetropfte Säuremenge betrug, wie das Zurückwiegen der Mariotte'schen Flasche ergab, 195g,0 Schwefelsäure mit einem Gehalt von 75 Proc. SO_3. Der Inhalt der ersten Vorlage war vollkommen in rauchende Schwefelsäure umgewandelt und verbreitete an der Luft starken, weißen Qualm, — ein Beweis, daß viel Anhydrid gebildet worden sein mußte.

Aus der Untersuchung des Vorlageninhaltes ging hervor, daß von der der Erhitzung unterworfenen Säure ungefähr 93 Proc. in schwefelige Säure, Sauerstoff und Wasser zerfallen waren, und daß von dem Anhydridgehalt der überhaupt angewendeten Schwefelsäure 73,7 Proc. und von dem Anhydridgehalt der wirklich zur Zerlegung gelangten Schwefelsäure 78,4 Proc. in Gestalt von rauchender Schwefelsäure ausgebracht worden. Annähernd dieselben Resultate wurden bei einem zweiten, unter denselben Verhältnissen angestellten Versuch erhalten. Diese Ergebnisse sind derart, daß ein Weiterbau auf der gegebenen Grundlage selbst dann lohnend erscheint, wenn man eine doch gewiß mögliche Vervollkommnung des Verfahrens vorläufig ganz außer Betracht läßt. Mag auch wirklich ein Theil der Schwefelsäure der Zersetzung entgehen, mag ferner die Wiedervereinigung des getrockneten Gasgemenges von schwefeliger Säure und Sauerstoff auf dem Wege der Contactwirkung auch beim Großbetriebe nur in dem Grade erfolgen, wie es beim vorstehenden Versuche beobachtet wurde, so bleibt dies doch fast ohne Belang, wenn man gleichzeitig ein Bleikammersystem zur Verfügung hat, wenn man also die Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure mit derjenigen der englischen gemeinsam betreibt, wie sich das auf jeden Fall empfehlen möchte. Es ist dann die Möglichkeit gegeben, ebensowohl die gasförmigen, wie die flüs-

sigen Abfallproducte in den großen Turnus zurückzuführen und dadurch ohne wesentlichen Kostenaufwand immer wieder nutzbar zu machen. Das Vorhandensein eines Kammersystems sammt den zugehörigen Reinigungs- und Abdampfvorrichtungen vorausgesetzt, würde sich die Fabrikation von rauchender Schwefelsäure im großen Maßstabe ohne Schwierigkeit betreiben lassen und zwar ohngefähr wie folgt.

1) Zersetzung der englischen Schwefelsäure. Man denke sich einen Ofen von der Einrichtung der Retortenöfen der Gasanstalten, in welchen eine Anzahl der üblichen thönernen Gasretorten derartig eingelegt sind, daß sowohl ihr vorderes, wie auch ihr hinteres Kopfende in das Gemäuer des Ofens eingelassen ist. Dieselben sind vollkommen mit groben Stücken eines feuerfesten Materials, wie Quarz, Chamottesteinen, Tiegelscherben u. dgl. angefüllt, und tragen vorn das gewöhnliche Mundstück mit dem Gasabzugsrohr, während in ihre Hinterwand eine Welter'sche Trichterröhre aus Schmideeisen dicht eingesetzt ist. Durch diese fließt, während der Ofen sich in heller Rothglut befindet, in continuirlichem Strahle Schwefelsäure von 66° ein [1]) und gelangt in dem glühenden Raume sofort zur Verdampfung und Zerlegung.

2) Condensation des Wasserdampfes. Das auf solche Weise in gasförmigem Strome erhaltene Gemenge von schwefeliger Säure, Sauerstoff und Wasserdampf wird aus den verschiedenen Retorten einem als Vorlage dienenden Hauptrohre zugeführt und gelangt von da nach dem Condensator, in welchem sich die größte Menge des Wasserdampfes sammt der mitgerissenen Schwefelsäure verdichtet. Derselbe würde zweckmäßig durch ein System von Bleiröhren gebildet werden, das man durch Luftzug oder Wasser in steter Kühlung erhält, und für dessen Construction wiederum die Theer- und Theerwasser-Condensatoren der Gasfabriken als Muster dienen könnten. Die aus dem Condensator abfließende dünne Säure von vielleicht 15 bis 20° B. würde man wohl am besten der Bleikammer zuführen, zumal sie stark mit schwefeliger Säure beladen ist.

3) Trocknung des Gasgemisches. Um dem Gase den letzten

[1]) Wahrscheinlich wird, was ein wesentlicher Gewinn wäre, auch schon 60 gradige, ja vielleicht noch dünnere Säure genügen.

Rest von anhaftendem Wasserdampf zu entziehen, muß man es einer sorgfältigen Trocknung unterwerfen. Hierzu kann eine Einrichtung dienen, welche an die Scrubber der Gasanstalten, oder mehr noch an den Gay=Lussac=Thurm erinnert. Man läßt das Gas von unten in einem Thurm von Bleiblech treten, welcher mit grobem Koks oder gezahnten Bleidächern erfüllt ist, über welche ein steter Regen von 60gradiger Schwefelsäure niederrieselt [1]). Sollte sich ein einziger solcher Thurm nicht als ausreichend erweisen, so läßt sich noch ein zweiter in Anwendung bringen, den man vielleicht über dem ersten aufstellen könnte, so daß die aus dem höher gelegenen Thurm abfließende Säure gleich den darunter befindlichen zu speisen vermag. Von diesem aus führt man sie, wenn sie unwirksam geworden, auf die Bleipfannen, wo sie die frühere Concentration zurückerlangt.

4) Umwandlung des Gasgemisches in Schwefelsäureanhydrid. Das Gasgemisch kann nun, behufs seiner Umwandlung in Schwefelsäureanhydrid, der Einwirkung des glühenden Asbestes ausgesetzt werden. An die anscheinende Kostspieligkeit dieser Contactsubstanz stoße man sich nicht; bei den eben erwähnten Versuchen im Kleinen vermochte man innerhalb weniger Stunden mehrere Kilogramm rauchender Schwefelsäure zu erzeugen, und wenn man das Experiment hätte fortsetzen wollen, so wären auf das Leichteste Kilogramme des reinen Anhydrids herzustellen gewesen. Und trotzdem betrug die Menge des angewendeten platinirten Asbestes nur gegen 30 g, ungefähr 2 g,5 Platin entsprechend. Der platinirte Asbest ist eben sehr voluminös und in Folge dessen sehr wirksam, so daß die Anwendung von 50 bis 100 k desselben schon für einen ziemlichen Großbetrieb genügen dürfte. Wie gering ist aber die Ausgabe für 8 k Platin gegenüber dem Geldaufwand, welchen die Beschaffung eines einzigen Platinkessels erfordert.

Man will ferner die Beobachtung gemacht haben, daß das feinzertheilte Platin, und somit wohl auch der platinirte Asbest, im Laufe der Zeit seine Wirksamkeit als Contactsubstanz einbüßt. Es ist dies jedoch nur dann der Fall, wenn fremdartige

---

[1]) Nach bei anderer Gelegenheit im Großen gemachten Erfahrungen vermag 60 gradige Säure vollkommen austrocknend auf Gase zu wirken.

Stoffe, Asche, Flugstaub, Ruß und dgl. sich allgemach darauf ablagern und die Berührung zwischen Gas und Platin hindern. Das ist nun unter den hier obwaltenden Verhältnissen ganz und gar nicht zu befürchten, da das Gasgemisch zunächst gar keine Gelegenheit zur Verunreinigung findet, außerdem aber einen förmlichen Waschproceß durchmacht. Uebrigens wäre die Rückgewinnung des Platins und seine Uebertragung auf frischen Asbest, wenn sie wirklich einmal nöthig werden sollte, eine ebenso einfache als billige Arbeit. Die Wirkung des platinirten Asbestes auf das Gemenge von schwefeliger Säure und Sauerstoff beginnt schon bei kaum sichtbarer Glühhitze und deshalb wird sich bei der Operation im Großen die Wärme der aus dem Schwefelsäure-Zerlegungsofen abziehenden Schürgase verwenden lassen. Man übersetzt diesen Ofen mit einem zweiten Raum, der die Gestalt einer niedrigen Muffel haben kann und in welchen die Schürgase durch das untere Ofengewölbe eingeführt werden, um, nachdem sie ihn passirt, in die Esse zu entweichen. In diese Muffel legt man mehrere aus feuerfestem Thon hergestellte und mit Porcellanglasur versehene Röhren ein, die lose mit platinirtem Asbest gefüllt werden und in welche das Gasgemisch, nachdem es den Trockenthurm verlassen, übertritt. Das sofort entstehende Schwefelsäureanhydrid führt man durch weite, ebenfalls glasirte Thonrohre ab und kann es nun entweder in einer Bleikammer als solches zur Verdichtung bringen, oder in Schwefelsäure lösen, um diese rauchend zu machen. Soll letzteres geschehen, so läßt man die Dämpfe des Anhydrids in einen bleiernen, mit gezahnten Bleidächern ausgesetzten Thurm treten, durch den ein steter Regen von 66 gradiger Säure rieselt; man bemißt den Säurezufluß derartig, daß diese den Thurm in rauchendem Zustand verläßt und von diesem weg gleich auf Ballons gefüllt werden kann, worauf sie zum Versandt fertig ist. Möglicherweise erfordert auch diese letzte Operation die Anwendung mehrerer Thürme, die dann ebenfalls zweckmäßig über einander zu stellen wären, damit die Säure selbstthätig von einem zum anderen fließen und sich so allmälig sättigen kann.

Sollte nun endlich die Vereinigung von schwefeliger Säure und Sauerstoff auch im Großen nicht ganz vollständig erfolgen, so kann man den Rest des Gasgemisches in die Bleikammer einführen, wo es in der gewöhnlichen Weise von selbst zur Ver-

dichtung gelangt. Im Anschluß hieran sei noch bemerkt, daß man das Gemenge von schwefeliger Säure und Sauerstoff ebenso gut durch starkes Erhitzen von Vitriolstein oder anderen wasserfreien Sulfaten in großen Destillationsgefäßen, z. B. in Zinkmuffeln, erzeugen und durch platinirten Asbest in Schwefelsäureanhydrid überführen kann, ein Verfahren, bei welchem man allerdings Rückstände erhalten, dafür aber keine Trocknung des Gases nöthig haben würde. Jedenfalls umginge man auf diese Weise die jetzigen Lästigkeiten der Oleumdarstellung, würde an Gefäßen und Arbeitslohn sparen und könnte leichter einen Massenbetrieb einrichten. Immerhin stellt sich die beschriebene Umwandlung der englischen Schwefelsäure in rauchende als ein vollkommener Proceß dar, abgesehen davon, daß sie — was von Wichtigkeit sein kann — keinen Flugstaub liefert.

Aus Vorstehendem dürfte zur Genüge hervorgehen, daß das vorgeschlagene Verfahren zur Darstellung von rauchender Schwefelsäure für den Großbetrieb recht wohl geeignet ist und daß es gegen die jetzige schwerfällige Methode sehr viel voraus hat. Abgesehen davon, daß es sich an die Fabrikation der englischen Schwefelsäure eng anschließt, gestattet es einen continuirlichen und unbeschränkten Betrieb, der weder umfängliche und kostspielige Einrichtungen, noch besondere Kunstfertigkeit der Arbeiter voraussetzt, nur geringer Ueberwachung bedarf und keine Abfallproducte liefert, die nicht sogleich wieder verwerthet werden könnten. Hierzu kommt aber noch, daß man es vollkommen in der Hand hat, eine mehr oder minder stark rauchende Säure darzustellen, ja, daß es möglich wird, das reine Schwefelsäureanhydrid in beliebigen Quanten und voraussichtlich zu mäßigen Preisen in den Handel zu bringen. Mit diesem mächtig wirkenden Agens könnte möglicherweise der chemischen Industrie ein Geschenk von höchstem Werthe gemacht werden.

Debray [1]) hat in Zweifel gezogen, daß das beschriebene Verfahren für eine fabrikmäßige Erzeugung der rauchenden Schwefelsäure geeignet sei. Seine Bedenken basiren hauptsächlich auf der Schwierigkeit Zersetzungsgefäße zu beschaffen, welche der Einwirkung der Schwefelsäuredämpfe dauernd widerstehen. Das haltbarste Material sei, so behauptet Debray, noch das

---

[1]) Les Mondes. 1876. 2 série t. 41. No. 3.

Platin, welches indessen auch, abgesehen von seinem hohen Preise, mancherlei Mängel zeige und insbesondere dann rasch angegriffen werde, wenn die zu zersetzende Schwefelsäure Arsen enthalte. Debray stützt sich hierbei auf die Erfahrungen, die er gelegentlich seiner Versuche über Darstellung von Sauerstoff durch Zersetzung von Schwefelsäure in der Glühhitze gemacht hat. Winkler [1]) hält den Bedenken Debray's die Thatsache entgegen, daß eine Anzahl deutscher und ausländischer Fabrikanten dem Processe der Anhydriddarstellung bereits ihre Aufmerksamkeit zugewendet hat und daß man sich, obwohl von mehreren Seiten über geringe Haltbarkeit der Zersetzungsgefäße geklagt wird, auf dem besten Wege befindet, trotz dieser Hemmnisse zum Ziele zu gelangen. Dem Vernehmen nach fabricirt die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen am Rhein bereits seit mehreren Monaten regelmäßig wasserfreie Schwefelsäure nach Winkler's Verfahren; Majert u. Comp. in Schlebusch sollen im Besitze einer Anlage für den Großbetrieb sein, ausreichend um den Bedarf von Westdeutschland, Frankreich und England zu decken, auch W. Squire und R. Messel in London scheinen die ersten, nie ausbleibenden Fabrikationsschwierigkeiten überwunden zu haben. [2])

Die Ausmittlung eines widerstandsfähigen Materials für die Herstellung der Zersetzungsgefäße dürfte somit bereits erfolgt sein, und von zweien der genannten Fabriken weiß man mit Bestimmtheit, daß sie sich nicht des kostspieligen Platins bedienen. Sobald man übrigens Bedacht darauf nimmt, die Schwefelsäure nicht ohne weiteres in die glühende Zersetzungsretorte einfließen zu lassen, wodurch deren Wandung ein zu plötzliches Abschrecken erfahren würde, sondern an der Einführungsstelle eine dicke poröse Unterlage, z. B. ein Bett von Thonerde oder Eisenoxyd, giebt, in welchem sich die Säure versickert, um gleich darauf zur Verdampfung zu gelangen, kann man nach Winkler selbst irdene Gefäße vor dem Springen bewahren, und man wird mit solchen weit mehr erreichen, als durch Anwendung theurer, durchlässiger und leicht zerstörbarer Platinrohre.

---

[1]) Dingl. pol. Journ. 1877. B. 223. S. 409.
[2]) Vergl. Chemical News, 1876 v. 33 p. 177.

Arsen.

Die Produktion des Arsens hat in den letzten zehn Jahren bedeutend zugenommen, eine wesentliche Verbesserung der Arsengewinnung hat aber nicht stattgefunden.[1] Bekanntlich wird das Arsen (Fliegenstein, Scherbenkobalt) aus den Arsenkiesen durch Erhitzen in Thonmuffeln und Condensation der Dämpfe in Eisenblechvorlagen gewonnen. Eine neue Bildungsweise des Arsens wurde in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 1873 beschrieben. Leitet man Arsenwasserstoff in Arsenchlorid, so bildet sich durch doppelten Austausch Salzsäure und Arsen nach dem Schema: $AsCl_3 + AsH_3 = As_2 + 3HCl$. Je 1 Mol. der Verbindungen liefert somit 1 Molekül Arsen. Diese Thatsache spricht einerseits für die leichte Zersetzbarkeit der Arsenverbindungen, andererseits für die große Aehnlichkeit der Eigenschaften des Arsens und des Phosphors, welcher sich analog verhält.

Die Schmelzbarkeit des Arsens wurde von J. Mallet nachgewiesen. Unter erhöhtem Druck liefert das Arsen bei starker Rothgluth einen Regulus, der stahlgrau ist und ein spec. Gew. von 5,709 besitzt. Die technische Verwendung des Arsenmetalls beschränkt sich immer noch auf die Schrotfabrikation und die Erzeugung von Spiegelmetall. Bronzen, die 1—2 prCt. Arsen enthalten, zeichnen sich durch Härte, außerordentliche Sprödigkeit und Politurfähigkeit aus.

Der Arsenwasserstoff tritt in drei Formen auf: als elastisch flüssiger, tropfbar flüssiger und fester Körper; die erste am besten bekannte Verbindung wird sehr rein durch Zerlegung von Arsen-Natrium und Arsenzinn mit Wasser, beziehungsweise verdünnter Salzsäure, dargestellt. Dieses Gas zeichnet sich durch eine außerordentliche Zersetzbarkeit aus; leitet man dasselbe in Schwefelsäure oder Salzsäure, so scheiden sich Flocken von metallischem Arsen ab[2]; auch durch directes Sonnenlicht wird feuchter Arsenwasserstoff zersetzt, das Zersetzungsprodukt

---

[1]) Ausführliche Angaben über die Arsenproduction und Gewinnung s. Bericht ü. d. Wiener Weltausstellung von A. W. Hofmann. 3. Gruppe II. Abth. p. 971 wie auch im Auszug Wagners Jhrbr. 1875. p. 268.

[2]) Bericht d. d. chem. Gesellsch. 1873. 1875.

ist nicht fester Arsenwasserstoff, sondern Arsen [1]), ebenso die bei der Lösung von Arsenzink und Arsenzinn in Salzsäure und Schwefelsäure zurückbleibende, schwarze Substanz.

Ein eigenthümliches Vorkommen des Arsenwasserstoffs wurde von Fleck beobachtet [2]); derselbe wies Arsenwasserstoff in der Luft eines Zimmers nach, in welchem sich mit Arsenikgrün gefärbte Tapeten befanden. Hamberg [3]) hat durch Untersuchungen die Angabe bestätigt.

Der feste Arsenwasserstoff entsteht nur beim Lösen von Arsennatrium ($AsNa_3$) in Wasser als brauner sammetartiger Körper, die Formel desselben wurde zu AsH bestimmt. [4])

Die technische Verwendung der arsenigen und der Arsensäure ist eine sehr ausgedehnte. Erstere (Arsenmehl, Giftmehl) wird durch Rösten der Arsenkiese, letztere durch Oxydation der arsenigen Säure mit Salpetersäure erhalten. Die arsenige Säure kommt als Arsenikmehl und weißes Arsenglas (glasige arsenige Säure) in den Handel und erleidet Anwendung zum Entfärben von Glas, zur Herstellung von Arsenikfarben und zur Gewinnung der Arsensäure.

Die Arsensäure wird namentlich in der Anilinfarbenfabrikation als Oxydationsmittel verwendet. Da die Quantitäten, welche jährlich verbraucht werden, bedeutend sind, so hat es an Versuchen nicht gefehlt, aus den Fabrikationsrückständen die Arsensäure wieder zu gewinnen. Jedoch haben bislang diese Versuche, welche von Randu [5]), Tabourin [6]), Bolley [7]) angestellt wurden, zu keinem tauglichen Resultate geführt. Bekanntlich enthalten die Anilinfarben sehr häufig beträchtliche Mengen von Arsensäure; in neuerer Zeit hat G. Christel [8]) nachgewiesen, daß auch das sogenannte Anilinglanzpapier sehr stark arsenhaltig ist. — Nach W. Gintl [9]) kommt im Handel

[1]) Bericht d. d. chem. Gesellschaft. 1873. 1875.
[2]) Dingl. pol. Journ. 207. p. 146.
[3]) Pharm. Transact. (3) 5. p. 81.
[4]) Ber. d. d. chem. Gesellschaft. 1873. p. 216., Compt. rendus. 1873. 77. 1598.
[5]) Wagner Jhrsb. 1863. p. 600. [6]) Ebendas. 1867.
[7]) Ebendas. 1867. p. 581.
[8]) Arch. f. Pharm. (3) 5. 131.
[9]) Dingl. pol. Jonrn. 214. p. 425.

Glycerinarsenik vor, welches statt Albumin im Zeugdruck verwendet wird. Schließlich hat A. Vogel darauf aufmerksam gemacht, daß die grauen Briefcouverts viel Arsenik enthalten.

Auch die arsensauren Alkalien haben eine große Anwendung zu Enlevagen und Reservagen gefunden.

Ueber die Schwefelverbindungen, welche als Realgar (rothes Arsenikglas) und Auripigment (gelbes Arsenikglas) im Handel vorkommen, hat A. Gelis Versuche angestellt; dieselben führten zu dem übrigens bekannten Resultate, daß das künstliche Realgar und Auripigment Gemische sind, die aus Doppelschwefelarsen, Dreifachschwefelarsen und arseniger Säure zusammengesetzt sind. Derselbe hat auch eine korallenrothe Verbindung von der Formel $As_2 S_2$ erhalten, die krystallinisch ist. Durch Zerlegung dieser Verbindung mit kaustischen Alkalien erhält man den arsenificirten Schwefel ($As_{12} S$).

Die Schwefelverbindungen des Arsens werden in der Gerberei zum Enthaaren der Häute, seltener als Farben verwendet.

Das Arsen ist auch im Stande sich mit Phosphor zu Phosphorarsen[1]) zu verbinden. Diese Verbindung resultirt durch doppelten Austausch von Arsenwasserstoff mit Phosphorchlorid — wie auch von Arsenchlorid und Phosphorwasserstoff, dieselbe besitzt die Formel $As P$. Mit Wasser bildet das Phosphorarsen einen braunen Körper von der Zusammensetzung $As_3 P_2 O_2$. Durch Alkalien werden beide Substanzen in Arsen, Arsenwasserstoff, Phosphorwasserstoff, arsenige und phosphorige Säure zerlegt.

Schließlich sei erwähnt, daß in neuerer Zeit C. Winkler[2]) ein Verfahren, ähnlich dem Verfahren von Tabourin, veröffentlicht hat, welches die Wiedergewinnung und Unschädlichmachung der Fuchsinrückstände bezweckt. Die Arsenverbindungen werden in metallisches Arsen (mit Calciumcarbonat und Kohle) verwandelt. C. A. Mertens[3]) spricht sich gegen dieses Verfahren aus, stellt es als zu kostspielig hin und bemerkt, daß es im Großen überhaupt unausführbar wäre.

[1]) Janovsky, Ber. der d. chem. Gesellschaft 1873. 1875. 1876. — Auszug, Liebig's Jahresbericht 1873. S. 230.

[2]) Deutsche Industriezeitung 1876. p. 333.

[3]) Ebendas. 1877 p. 126. und Verh. d. Ver. z. Beförd. d. Gewbfl. 1877 p. 115.

Gesundheitsschädliche Tapeten. F. Hulwa[1]) in Breslau berichtet im Bresl. Gwbbl., daß er in neuerer Zeit bei Untersuchung einer Anzahl von Tapeten das Vorhandensein von Arsenik, oft in nicht unerheblicher Menge, constatirt habe, nicht allein in den bekannten lebhaft grünen Tapeten, sondern auch in blaugrünen, grauen, braunen und rothen, entsprechend ähnlichen Erfahrungen an anderen Orten. In den meisten Fällen lag zwar ein directer Giftanstrich mit Arsenik, als: Scheelsches=, Schweinfurter=, Braunschweiger=, Berg= und Kaiser=grün, Operment, Königsgelb, Rubinschwefel 2c. nicht vor, jedoch war immerhin die Reaction auf Arsenik auffallend genug, um nicht unerwähnt bleiben zu können. Das Vorhandensein von Arsenik dürfte hier einerseits auf eine Verunreinigung, anderseits auf Zusätze behufs Erhöhung des Farbentons zurückzuführen sein. Nicht selten überdruckt man verdächtig grüne Tapeten, damit dieselben verkäuflich werden, mit mattgrüner, unschädlicher Farbe und müssen solche Zimmerbekleidungen um so nachhaltiger schädlich werden, als man sich über ihren giftigen Charakter täuscht. Ein solcher Fall lag Dr. Hulwa vor, wo ein mattes blaugrünes Muster in überraschender Weise ganz erhebliche Mengen von Arsenik enthielt.

In einer andern schön grünen und sehr eleganten Velourstapete fungirte das Arsen offenbar als Zusatz zur Verschönerung der Farben=Nuance. Die ermittelte Menge des Arsens betrug, auf eine Tapetenfläche von 100 □m, also ein großes Zimmer, berechnet, etwa 2 g.

Lackfarben (Niederschläge aus alkalischen Auszügen organischer Farbesubstanzen mittelst Alaun oder Zinnchlorid) giebt man öfters Arsenikzusätze, um dieselben lebhafter und ansprechender zu machen; es betrifft dies Lacke aus Krapp, Rothholz, Cochenille, besonders schön und glänzend gestalten sich aber die mit Anilinfarben unter Arsenikzusatz erzeugten Lacke. Man muß daher die Lackfarben sämmtlich als arsenverdächtig betrachten.

Reichardt in Jena fand in solchem Lack, der noch als arsenfrei bezeichnet wurde, einen Gehalt von 1,96 bis 4,49 % arseniger Säure. Hallwachs in Darmstadt ermittelte in einer der jetzt sehr beliebten pompejanisch roth gefärbten Tapeten

---

[1]) Deutsche Industriezeitung 1877. S. 167.

enorme Mengen von Arsenik. In einer von Hulwa untersuchten französischen Tapete, welche auf Goldgrund mit leuchtend dunkelrothen Sammetblumen bedruckt war, wurde auf das Deutlichste Arsenik nachgewiesen. Am wenigsten vermuthet man in den matt-grauen oder braunen Tapeten Arsenik. Diese unbestimmten Mischfarben resultiren aber nicht selten aus den Rückständen verschiedener Farbentöpfe und enthalten theils in Anlaß dieses Umstandes, theils in Folge des häufigen Vorkommens von Arsenik in den bei der Farbentechnik verwendeten Rohmaterialien diesen giftigen Stoff als mehr oder minder erhebliche Verunreinigung. Derartige Erscheinungen beobachtete Dr Hulwa sowohl bei einer gelblich-grauen Tapete mit Goldzeichnung, als auch bei gemusterten hell- und dunkelbraunen Vorlagen; die braune Tapete ergab 2,1g Arsenik auf eine Zimmerfläche von 100 □m berechnet. Obwohl nun diese Mengen verhältnißmäßig niedrig sich gestalten gegenüber den Angaben von Sonnenschein, wonach grüne Tapeten 0,18 bis 0,44g Arsenik in 1 □m enthalten, so muß doch im Allgemeinen die Schädlichkeit arsenhaltiger Tapeten festgehalten werden, zumal da Fleck in neuerer Zeit den Beweis geliefert hat, daß nicht nur der von der Wand und den Tapeten sich ablösende arsenhaltige Staub eingeathmet die Gesundheit schädigt, sondern, daß auch durch Einwirkung von Feuchtigkeit und organischen Klebmitteln (Leim, Kleister, Gummi) auf arsenhaltigen Anstrich und arsenhaltige Tapeten das Gift in Form des sehr gefährlichen Arsenwasserstoffes gasartig sich entwickelt, in die Zimmerluft diffundirt und die Ursache ernstlicher Erkrankungen werden kann.

Kohlenstoff.

Wir haben in den letzten Bänden dieses Jahrbuches verschiedene Mittheilungen über das Vorkommen und die Verwendung des diamant- und graphitartig auftretenden Kohlenstoffs gebracht, und wollen nun in diesem Jahrgange die für die Technik wichtigste Verwendung dieses Elements, die Verwendung desselben als Brennmaterial [1]) etwas näher in Betracht ziehen.

---

[1]) Die hier folgenden Mittheilungen sind von Herrn G. Merz zusammengestellt.

In allen Industriezweigen, deren Gedeihen in erster Linie eine billige Erzeugung von Wärme erfordert, ist seit Langem die Nothwendigkeit erkannt worden, der Leistung der Heizmaterialen die höchste Aufmerksamkeit zu widmen. Die Aufschließung neuer unterirdischer Schätze hat nicht Schritt gehalten mit der Entwickelung der kohlebedürftigen Industrie und es steht nicht zu hoffen, daß sich bezüglich der Heizmaterialien das Verhältniß zwischen Angebot und Nachfrage zum Vortheile der letzteren ändern werde; hat man ja hier und da, wohl in übertriebener Besorgniß, schon für nöthig gehalten, von der noch großen Entfernung des Termins der Erschöpfung aller Kohlenlager durch Ueberschlagsrechnungen sich überzeugen zu lassen. Seit es aber immer deutlicher wird, daß der Bergbau nicht mit immer neuen, billigeren Hülfsquellen die wachsenden Bedürfnisse der Industrie bestreiten kann, seit eine beliebige Auswahl unter den besten Heizmaterialien nur noch selten möglich ist, dagegen schon oft solche Heizmaterialien, welche man früher verschmäht hätte, verwendet werden müssen, seitdem erblickt die Technik eine ihrer Hauptaufgaben in der Lösung des Problems, von einem gegebenen Heizmaterial den höchsten Nutzeffect zu erzielen.

Diese Tendenz darf aber wohl nicht allen seitherigen Untersuchungen über die Leistungen von Heizmaterialien untergelegt werden. Die Feststellung des theoretischen Heizeffectes verschiedener Materialien, welche zuweilen mittelst des Rumford'schen Calorimeters, noch häufiger aber nach der Berthier'schen Anwendung des Welter'schen Gesetzes, oder auch durch Berechnung aus der Elementarzusammensetzung der Materialien geschah, hatte wohl häufig nur den Zweck, eine Grundlage zur vergleichenden Werthschätzung der Heizmaterialien, bez. zur Auswahl des besten zu schaffen.

Ihre Richtigkeit vorausgesetzt, erlangten die so gewonnenen Zahlen einen größeren praktischen Werth durch die bekannten zahlreichen Versuche von Karmarsch, Johnson, Playfair und de la Beche, Brix, Hartig u. A., welche die Verdampfungskraft der Heizmaterialien beim Verbrennen in guten Dampfkesselanlagen feststellten. Abgesehen davon, daß hierdurch vielleicht eine der Wahrheit näher kommende Basis für die Vergleichung der Leistungen verschiedener Materialien, gewiß

aber Zahlen, mit welchen die Praxis direct rechnen konnte, gewonnen wurden, zeigten diese Verdampfungsversuche zum ersten Male deutlich, wie groß der nicht nutzbar gemachte Antheil der theoretischen Verbrennungswärmemenge zunächst in einer bestimmten Heizanlage und bei einer bestimmten Heizmethode sein könne. Durch Vergleichung der Verdampfungskraft mit dem theoretischen Heizeffect der Brennstoffe ergiebt sich derjenige Theil des Letzteren, welcher zufolge der Unvollkommenheit der Heizanlage und Heizmethode und wegen der hierdurch bedingten Verluste nicht nutzbar gemacht werden kann, und somit ist auch die Unvollkommenheit der Heizung selbst in Ziffern ausgedrückt. Besonders werthvoll sind die Untersuchungen von Brix, Hartig und namentlich die von der „Société industrielle de Mulhouse" in der Anstalt von Mieg und Dollfus ausgeführten dadurch, daß der große Einfluß der Hauptfactoren der Heizung, nämlich der dem Feuer zugeführten relativen Luftmenge und der Art, das Feuer zu speisen, deutlich ins Licht gesetzt wurde. Bei den an einem besonderen Versuchsdampfkessel angestellten Brix'schen Versuchen mit preußischen Steinkohlen konnte trotz aller Vorsicht bei der Einrichtung und Leitung des Feuers nicht über 67 prCt. der theoretischen Verdampfungskraft verwirklicht werden; auch bei den an einem zum Fabrikbetriebe benutzten Dampfkessel angestellten Hartig'schen Versuchen ergab sich die Verdampfungskraft durchschnittlich zu $^2/_3$ des theoretischen Heizeffectes; Scheurer-Kestner und Meunier machten in einer Dampfkesselanlage 69 prCt. des Heizeffectes der Steinkohlen nutzbar.[1]) Nach Erfahrungen in Wesserling im

---

[1]) Ueber die Ausnutzung der Wärme in verschiedenen Feuerungsanlagen sind von Gruner eingehende Untersuchungen angestellt worden (Annal. d. Mines, 1875 S. 182), deren Resultate hier kurz mitgetheilt seien:

1) In den Windöfen für Tiegelstahlschmelzung gehen 1,7 prCt. der theoretischen Verbrennungswärme, oder 3 prCt. der wirklich entwickelten Wärme in das Metall über.

2) Flammöfen für Tiegelstahlschmelzung machen 2 prCt. der totalen oder 3 prCt. der entwickelten Wärme nutzbar.

3) In den Siemensöfen mit Tiegeln beansprucht die Schmelzung des Stahles nicht über 3,5 prCt. der totalen Wärmemenge.

4) In Glasöfen mit Rosten werden 3 prCt., in solchen mit Regenerativfeuerung 6 prCt. der Gesammtwärme ausgenutzt.

Elsaß enthielt die abziehende Feuerluft von 21 Proc. Sauerstoff bei Holz noch 4,5 bis 7, bei Steinkohlen noch 10,5 bis 11 Proc.; nach einer Berechnung von Marozeau betrug die in Dampfkesselfeuerungen für 1 Ko. Steinkohle zugeführte Luftmenge 15 Cbkm. statt ca. 9 und aus diesen noch von Anderen bestätigten Versuchen leitet sich die Annahme ab, daß in Dampfkesselfeuerungen der Sauerstoff der Luft nur etwa zur Hälfte ausgenutzt wird. Die elsässer Versuche ergaben aber außerdem, daß bei dem üblichen Maß der Luftzufuhr von 15 Cbkm. pro 1 Ko. Steinkohle die Leistung der Dampfkessel 12—15 Proc. niedriger war als bei einer Zufuhr von 8—9 Cbkm., wobei unter Entweichen sehr dicken und schwarzen Rauches der Höhepunkt der Leistung eintrat. Ferner erzielten nach den Erhebungen der Kohlengewerkschaft zu Ronchamp die besseren Heizer, ohne die geringste Aenderung in der Feuerungsanlage und bei denselben Kohlen eine Ersparniß von 25—30 Proc., ja bei den von der Mühlhauser Gesellschaft veranstalteten Preisbewerbungen, zu denen nur auserlesene Leute zugelassen wurden, gab die Geschicklichkeit der Heizer für sonst gleiche Voraussetzungen noch einen Ausschlag von 10—12 Proc.

So werthvoll diese Versuche an sich für die Pyrotechnik sind, so läßt sich doch nicht verkennen, daß ihre Resultate für einen gegebenen anderen Fall nicht direct anwendbar sind. Werden

---

5) Der Nutzeffect in Glaswannenöfen ist 7 Proc., in Flammöfen zum Eisenschweißen oder zum Rohsteinschmelzen in Kupfer- und Silberhütten 8 Proc., bei Ponsardöfen und Flammöfen mit langem Herde 16 Proc., in solchen mit Regenerativsystem 20 Proc.

6) Der Nutzeffect des Bessemerconverters und der kleinen Deville'schen Kalköfen für Löthrohrflamme ist 11—14 Proc.

7) Der Nutzeffect der weniger vollkommenen Schachtöfen übertrifft im Allgemeinen den der besseren Flammöfen. Niedrige Cupolöfen mit schwacher Production verwerthen 18—20 Proc. der Gesammtwärme des verbrannten Koks, oder 30 Proc. der dem Ofen zugeführten Wärme; die neueren Cupolöfen mit hohem Schachte, ebenso die neuen hohen Freiberger Schachtöfen 50 Proc. der ihnen zugeführten Wärme.

8) Hohöfen geben je nach Gang 70—80 Proc. der ihnen zugeführten Wärme, d. i. 34—50 Proc. der aus dem Koks erzielbaren Wärmemenge.

9) In Ringöfen für Ziegel- und Kalkbrand kommen 70—80 Proc. der aufgewendeten Wärme dem Prozeß selber zu Gute.

z. B. zwei Heizmaterialien nicht in einer und derselben Anlage und nicht unter sonst gleichen Bedingungen verbrannt, so ist selbstredend das erhaltene Resultat nicht eindeutig; es kann die Verschiedenheit der Nutzeffecte ebensowohl in der Verschiedenheit der Brennstoffe, als auch der Heizanlagen, sowie der Heizmethoden, oder in allen drei Factoren zusammen ihre Ursache haben. Dazu kommt noch der Einwand, daß die aus dem Kessel verschwundene und als Dampf in Anrechnung gebrachte Wassermenge zum Theil nur als Flüssigkeit mit übergerissen worden sein könne, daß also die Feststellung der nutzbar gemachten Wärmemenge auf unsicherer Grundlage beruhe. Nach Versuchen von Weinhold, welcher eine große Menge Kochsalz in den Kessel brachte und das Condensationswasser mit Silberlösung prüfte, scheint aber das sogenannte „Spucken" der Kessel, so weit dieselben stationär sind und der Betrieb kein forcirter ist, durchaus nicht so häufig vorzukommen, als man anzunehmen geneigt ist. In diesem Falle würde auch das von Graß vorgeschlagene sehr bequeme Verfahren, aus dem Chlorgehalte eines Speisewassers und der allmäligen Anreicherung des Chlorgehaltes im Kessel die verdampfte Wassermenge zu berechnen, statthaft sein.

Eben so wichtig, als die Auswahl des für einen bestimmten Zweck geeignetsten Brennstoffes, wird immer die Einhaltung der Bedingungen sein, unter denen ein gegebener Brennstoff am besten ausgenutzt werden kann. Die allgemein ausgeführte und regelmäßig wiederholte Controle der Leistungen der Brennstoffe und zugleich der Heizanlagen und Heizmethoden setzt aber Hülfsmittel voraus, welche bis in die neueste Zeit nicht allgemein zugänglich waren, aber durch deren Benutzung es doch allein möglich wird, die richtigen Schritte zur Verbesserung einer zu geringen Leistung zu thun. Eine solche Controle hat festzustellen, wie weit den beiden Anforderungen an eine gute Heizung, nämlich einer möglichst vollkommenen Entwickelung der theoretischen Verbrennungswärme und einer möglichst vollständigen Uebertragung derselben auf das Heizobject in einem bestimmten Falle Genüge geleistet ist. Zugleich muß sie die einzelnen Fehler der Heizung in klarer Weise hervortreten lassen, damit die richtigen Mittel angewendet werden können, um die beiden Prozesse, die Verbrennung und die

Uebertragung der Wärme, in sicherer und planmäßiger Weise zu verbessern. Von diesen Fehlern werden folgende am häufigsten bemerkt werden.

1) Ein zu großer Wassergehalt des Brennmaterials, wodurch ein Theil der Verbrennungswärme latent und die Masse der Verbrennungsproducte vermehrt wird.

2) Das Entweichen brennbarer Gase in Folge beständiger zu hoher Beschüttung des Rostes bei nicht genügend starkem Zug, oder in Folge der stoßweisen Speisung des Feuers mit zu langen Zwischenperioden, oder in Folge einer anderen Ursache des Mißverhältnisses zwischen Brennmaterial- und Luftmenge. Sehr häufig aber wird das Entweichen brennbarer Gase veranlaßt durch die Abkühlung der Verkohlungsproducte unter ihre Entzündungstemperatur, entweder durch eine vorzeitige Wärmeentziehung von Seiten des Heizobjectes, oder durch die stoßweise Speisung des Feuers, oder durch einen sehr großen Luftüberschuß.

3) In Folge des Mißverhältnisses zwischen dem Zug der Esse und der Beschüttung des Rostes, vielleicht auch in Folge von Defecten in der Heizanlage, kann die Luft in bedeutendem Uebermaße dem Feuer zugeführt werden. Hierdurch wie durch jede andere Vermehrung der Masse der Verbrennungsproducte ohne Zuwachs an Wärmemenge wird die Temperatur der Feuerluft erniedrigt und die Geschwindigkeit, mit der sie den Heizraum durchströmt, vergrößert; dies aber führt zur Verkleinerung von zwei Hauptfactoren für großen Wärmetransport, nämlich einer hohen Temperaturdifferenz und einer genügenden Dauer der Berührung zwischen Heizfläche und Feuerluft.

4) Sehr häufig erweist sich der dritte Factor für den Wärmetransport, die Heizfläche zu klein, sei es unter allen Umständen, oder nur, weil einer der beiden anderen Factoren oder beide zu klein sind; dann werden die Feuergase mit einer Temperatur entweichen, welche viel höher als diejenige der Heizfläche ist, bez. als der Essenzug erfordert.

Was die Einzelheiten der Controle anlangt, so kann die theoretische Heizkraft nur durch calorimetrische Bestimmung richtig gefunden werden. Wie weit dieselbe wirklich entwickelt wird,

d. h. wie vollständig die Verbrennung stattfindet, ergiebt sich indirect aus der Masse der mit der Asche austretenden Kohlenreste und der in den Schornstein gelangenden flüchtigen brennbaren Stoffe. Wie viel von der entwickelten Wärme auf das Heizobject übertragen wird, kann nur durch directe Bestimmung richtig gefunden werden, weil der Theil der Wärme, welcher durch Leitung und Strahlung von Seiten der Ofenwände verloren geht, sich der genauen Bestimmung entzieht und nur die in den abziehenden Feuergasen enthaltene Wärme aus der Masse, der spezifischen Wärme und der Temperatur derselben richtig ermittelt werden kann.

Die hiernach sehr schwierig erscheinende Controle der Heizung läßt sich aber sehr vereinfachen, ohne daß der damit verknüpfte Abbruch an Genauigkeit eine gleichgroße Beeinträchtigung des praktischen Nutzens zur Folge hätte. Die bis jetzt noch sehr schwierigen calorimetrischen Heizkraftbestimmungen könnnen durch eine Berechnung der Verbrennungswärme aus der Elementaranalyse des Materiales ersetzt werden. Die Kenntniß der theoretischen Heizkraft ist übrigens nur zum Zwecke einer Bezifferung der Ausnutzung der Wärme nöthig. Die in der Asche enthaltene unverbrannte Kohle erreicht gewöhnlich nur einen geringen, zu vernachlässigenden Betrag. Die durch Leitung und Strahlung verloren gehende Wärme soll durch Anwendung dicker Schichten schlechter Wärmeleiter und dergl. auf ein möglichst geringes Maß beschränkt werden. Unumgänglich nöthig ist dagegen die quantitative Analyse und Temperaturbestimmung der aus dem Heizraum austretenden Feuergase, und wenn der Nutzeffect der Heizung bestimmt werden soll, auch die Elementaranalyse des Brennmaterials. Aus der Zusammensetzung der Rauchgase und des Brennmaterials läßt sich die Menge der entwickelten Wärme berechnen und ferner auch das Gewicht der aus 1^k Brennmaterial entstehenden Verbrennungsgase, in so fern das Mischungsverhältniß zwischen Sauerstoff und Stickstoff in den letzteren, verglichen mit dem in der atmosphärischen Luft, eine Berechnung der überschüssigen und hierdurch der gesammten Luftmenge gestattet, welche einem bestimmten Quantum Heizmaterial zugeführt wird. Kennt man die Menge der entwickelten Wärme und die Masse

und specifische Wärme der Verbrennungsproducte, so kann man die Temperatur berechnen, welche die letzteren bei ihrer Entstehung haben; diese Verbrennungstemperatur ist aber nur als Grenzwerth zu betrachten und thatsächlich nicht zu erreichen, weil die Voraussetzung, daß die Verbrennungsproducte zunächst die alleinigen Träger der entwickelten Wärme seien, nicht ganz zutrifft, sondern auch die Umgebung des Feuers einen Theil der letzteren beansprucht. Uebersicht man diesen Fehler, so läßt sich der Betrag der Abkühlung berechnen, welche die mit bekannter Temperatur aus dem Heizraum tretenden Feuergase innerhalb desselben erlitten haben, und dies ist diejenige Wärmemenge (nutzbare Wärme), welche zwar nicht ausschließlich, aber doch vorwiegend auf das Heizobject übertragen wird.

Die großen Schwierigkeiten, welche sich bisher den technischen Gasanalysen entgegenstellten, sind jetzt überwunden. Die ausgezeichneten gasometrischen Methoden Bunsen's ergeben in der Hand des Meisters vollkommene Resultate, dagegen sind dieselben nicht brauchbar, wenn es sich, wie z. B. bei der Regelung des Verbrennungsprocesses in gewerblichen Heizanlagen, um ganze Reihen von Versuchen handelt, welche von Seiten eines weniger Geübten in möglichst kurzer Zeit, mit Leichtigkeit und Sicherheit, wenn auch nicht mit höchster Genauigkeit ausgeführt werden müssen. Es bedurfte für die Zwecke der Technik einer Umgestaltung dieser Methoden und eine solche verdanken wir vor Allem Clemens Winkler, welcher zuerst einen handlichen Apparat zur schnellen und hinreichend genauen Untersuchung der Rauchgase construirte. Winkler ist übrigens hierbei nicht stehen geblieben, sondern hat begonnen, sämmtliche gasförmige Stoffe in das Bereich der chemischen Untersuchung für technische Zwecke zu ziehen. Bereits ist die erste Abtheilung: „Qualitative Analyse“ von Winkler's „Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase“ (Freiberg, Engelhardt'sche Buchh. 1876) erschienen und es wird sich später wohl Gelegenheit bieten, auch an diesem Orte auf dieses epochemachende Werk zurückzukommen. Heute haben wir schon die Auswahl unter mehreren brauchbaren Apparaten zur technischen Analyse der Rauchgase (siehe weiter unten). Wie zu erwarten ist, nähern sich solche vereinfachte Untersuchungen nur

bis zu einem gewissen Grade der Wahrheit. Man kann mit der Winkler'schen „Gasbürette" oder den concurrirenden Apparaten nur den Gehalt der Feuerluft an Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff direkt ermitteln; der Wasserdampf wird als beseitigt angenommen und die meistens kleinen Mengen von Kohlenwasserstoffen und Ruß bleiben unberücksichtigt. Nach Versuchen von W. Williams enthält 1 Cbkm. schwarzer Steinkohlenrauch sicher weniger als 2 Gr. Ruß; nach Scheurer-Kestner's Ermittelungen [1]) kann der Ruß bis zu 0,5 Proc. des Gesammtkohlenstoffs betragen. Das Auftreten von Ruß ist mehr als Zeichen einer unvollkommenen Verbrennung zu betrachten, während der Hauptverlust an brennbarer Substanz in dem entweichenden Kohlenoxyd besteht.

Was endlich die Hülfsmittel zur Bestimmung der Temperatur der abziehenden Feuergase anlangt, so besitzen wir solche für die Fälle, in denen das Quecksilberthermometer nicht ausreicht, jetzt in vortrefflicher Art in dem Siemens'schen electrischen Pyrometer (Dingl. pol. J. 1875, Bd. 217 S. 291), welches auf der Aenderung des electrischen Leitungswiderstandes eines Platindrahtes beruht und in dem Weinhold-Schneider'schen Verfahren zur Temperaturmessung [2]), welchem die Wärmeabgabe einer erhitzten Schmiedeeisenkugel an eine kältere Wassermenge zu Grunde liegt.

Mit den kurz angedeuteten neueren Hülfsmitteln eine große Anzahl von Heizungen controlirt und durch Veröffentlichung der sehr werthvollen Ergebnisse dieser Untersuchungen eine starke Anregung zur allgemeinen Einführung derartiger Erörterungen gegeben zu haben, ist das große Verdienst von Adolf F. Weinhold [3]). In Nachstehendem geben wir einen Auszug aus dieser Arbeit.

1) Berechnung der Werthe, welche die Qualität und den Nutzeffect einer Heizung ausdrücken.

Die Wärmemenge, welche ein Brennmaterial bei vollkommener Verbrennung zu entwickelten ver-

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. IV. sér. t. 20 (1870). p. 66.

[2]) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ingen. 1875. Bd. 19 S. 15.

[3]) „Ueber die Untersuchung des Nutzeffectes von Kesselfeuerungen" Dingl. pol. J. 1876, Bd. 219, S. 20.

mag, wird gewöhnlich aus der Elementaranalyse des Brennmaterials berechnet unter der Voraussetzung, daß diese Wärmemenge gleich sei der Summe der Verbrennungswärmen der einzelnen Brennmaterialbestandtheile, wobei man so viel von dem Wasserstoffgehalte als schon verbrannt ansieht, als mit dem im Brennmateriale vorhandenen Sauerstoff oxydirt werden kann. Ist c der Kohlenstoff, h der Wasserstoff, o der Sauerstoff, w das Wasser, a die Asche, W die Verbrennungswärme für 1 Kilogr. Brennmaterial, so giebt diese Annahme:

$$W = 8080\,c + 34460\left(h - \frac{0}{8}\right) \qquad (1)$$

Versuche über die wirkliche Verbrennungswärme der Brennmaterialien, welche Scheurer-Kestner und Meunier [1]) mit Hülfe des etwas modificirten Favre-Silbermann'schen Verbrennungscalorimeters [2]) angestellt haben, beweisen die Unrichtigkeit der gewöhnlichen Annahme für Steinkohlen und Braunkohlen, — für Holzfaser (Baumwolle) stimmen die Resultate der directen Versuche mit der Rechnung nach Formel (1) ziemlich gut überein.

Bei Steinkohlen sind die wahren Verbrennungswärmen durchgehends höher, nicht nur als die nach Formel (1) berechneten Werthe, sondern sogar als die Werthe, welche man erhält, wenn man die Verbrennungswärme des ganzen Wasserstoffs rechnet, also wenn man setzt:

$$W = 8080\,c + 34460\,h. \qquad (2)$$

Der Ueberschuß der beobachteten über die nach (2) berechnete Verbrennungswärme beträgt im Mittel aus 19 Bestimmungen etwa 5,4 Proc., im Minimum 1,3, im Maximum 10,6 Proc. Solange man also nicht directe Bestimmungen der Verbrennungswärme vornimmt (was wegen der Schwierigkeit und Umständlichkeit des Arbeitens mit dem Favre-Silbermann'schen Calorimeter wohl solange unterbleiben wird, als nicht ein bequemeres Instrument für die directen Bestimmungen existirt), so lange man die Verbrennungswärme aus der Elementarzusammensetzung berechnet, wird man für

---

[1]) Annal. d. chim. et de phys. IV. sér. t. 21 (1871) p. 436 und t. 26 (1872) p. 80.

[2]) Ebendaselbst III. sér. t. 34 (1852) p. 357.

Steinkohlen nach Formel (2) etwas zu niedrig, aber wesentlich richtiger als nach Formel (1) rechnen.

Bei Braunkohlen sind die wahren Verbrennungswärmen durchgehends kleiner, als die nach Formel (2) berechneten und zwar im Mittel aus 6 Versuchen um 7,6 Proc., aber meist höher, als die nach Formel (1) berechneten und zwar im Mittel um 8,3 Proc., im Maximum um 25,6 Proc., in einem Falle aber um 5,1 Proc. niedriger. Hiernach erscheint es angezeigt, in Ermangelung directer Bestimmungen die Verbrennungswärme von Braunkohlen nach Formel (1) zu berechnen; man wird dabei freilich noch ziemliche Fehler begehen, aber wenigstens die Verbrennungswärme im Durchschnitt nicht zu hoch annehmen.

Die erheblichen und — besonders bei Braunkohle — sehr wechselnden Abweichungen zwischen direct bestimmter und berechneter Verbrennungswärme lassen die Construction eines bequem zu handhabenden Verbrennungscalorimeters als dringendes Bedürfniß erscheinen; ein Instrument, welches bei mäßiger Arbeit directe, wenn auch nur auf einige Procente genaue Bestimmungen lieferte, würde für die Feuerungskunde ein großer Gewinn sein. Es verdient aber auch hervorgehoben zu werden, daß selbst die ungenauen berechneten Verbrennungswärmen nicht ganz werthlos sind; ihre Fehler sind ohne Einfluß auf die Berechnung der Wärmemenge, welche verloren geht durch Fortführung in den heißen Rauchgasen und in Folge unvollkommener Verbrennung; die Verbrennungstemperatur und die nutzbare Wärmemenge werden durch die Fehler der Verbrennungswärme zwar in ihrer absoluten Größe gefälscht, behalten aber immer einigen Werth für die Vergleichung verschieden gearteter Verbrennungen eines und desselben Brennmateriales.

Da die Verbrennung in einer Heizanlage nie eine vollkommene ist, so bleibt die bei der Verbrennung wirklich entwickelte Wärmemenge W stets hinter der für die vollkommene Verbrennung geltenden Größe 𝔚 zurück. Wenn von dem Kohlenstoffgehalt c der Theil c_1 zu Kohlensäure, der Theil c_2 zu Kohlenoxyd verbrennt, so ist die entwickelte Wärmemenge:

für Steinkohlen $W = 8080 c_1 + 2480 c_2 + 34460 h$ (3)

für Braunkohlen $W = 8080 c_1 + 2480 c_2 + 34460 \left(h - \frac{o}{8}\right)$ (4)

Bei der Berechnung der Verbrennungstemperatur T ist folgende Relation zu benutzen, wobei S die Summe der Wärmecapacitäten, d. h. der Produkte aus Gewicht und specifischer Wärme der Verbrennungsprodukte bedeutet:

$$T = \frac{W}{S}.$$

Von großem Einfluß auf die Verbrennungstemperatur ist der dem Feuer zugeführte Luftüberschuß. Der Ueberschußcoëfficient n drückt aus, wie vielmal so groß die dem Feuer zugeführte Luftmenge ist, als diejenige, deren Sauerstoffgehalt wirklich zur Oxydation des Brennmaterials verbraucht wird.

Indem wir bezüglich der Entwicklung der Gleichung auf Weinhold's Aufsatz selbst verweisen, lassen wir den Ausdruck für die Verbrennungstemperatur folgen, welcher für gewöhnliche Feuerungen gilt, bei welchen die Temperatur der zum Feuer tretenden Luft = 0 zu setzen ist:

$$T = \frac{W - 5300h - 589w}{0{,}25a + 0{,}48w + 0{,}16c_1 + 0{,}28c_2 + 2{,}53h + 0{,}22.o + n(8{,}28h + 2{,}76c_1 + 1{,}38c_2 - 1{,}03o)}. \qquad (6)$$

Wird die Luft vorher erwärmt, wie bei vielen Gebläsen, bei Regeneratoren und bei den neuerdings vorgeschlagenen Kesselheizungen mit Vorwärmung der Luft, so gestaltet sich für die Temperatur der Luft = t der Zähler der Formel (6) folgendermaßen:

$$W + tn(8{,}28h + 2{,}76c_1 + 1{,}38c_2 - 1{,}03o) - 5300h - 589w. \qquad (5)$$

Entweichen die Verbrennungsgase mit der Temperatur des Fuchses t, so kühlen sie sich innerhalb der Feuerungsanlage um (T—t) ab und geben dabei eine nutzbare Wärmemenge Ω ab, welche das Produkt aus (T—t) und der Summe der Wärmecapacitäten der gasförmigen Verbrennungsprodukte ist, also:

$$\Omega = (T - t)[0{,}48w + 0{,}16c_1 + 0{,}28c_2 + 2{,}53h + 0{,}22o \; n(8{,}28h + 2{,}76c_1 + 1{,}38c_2 - 1{,}03o)] \qquad (7)$$

während der Wärmeverlust $V = \mathfrak{W} - \Omega$ sich zusammensetzt aus der Differenz der vollkommenen Verbrennungswärme $\mathfrak{W}$ und der wirklich entwickelten W, der mit der Asche fortgehenden

Wärme 0,25aT und der von den Verbrennungsgasen fortgeführten Wärme; es ist also:

$$V = \mathfrak{W} - W + 0{,}25aT + t[0{,}48w + 0{,}16c_1 + 0{,}28c_2 + 2{,}53h + 0{,}22o + n(8{,}28h + 2{,}76c_1 + 1{,}38c_2 - 1{,}03o)] + 589 \cdot 9h + w). \qquad (8)$$

Formel (8) läßt erkennen, daß der Werth V selbst dann noch richtig gefunden wird, wenn die wahre Verbrennungswärme bedeutend von der aus der Elementarzusammensetzung berechneten abweicht. Die Abweichung fälscht die Werthe $\mathfrak{W}$ und W um den gleichen Betrag, läßt also ihre Differenz ganz unverändert; der von der Verbrennungswärme abhängige Werth T hat wegen des sehr kleinen Faktors 0,25a nur einen verschwindenden Einfluß auf die Größe von V.

Die Werthe T, Ω und V, welche die Qualität der Heizung ausdrücken, hängen für ein und dasselbe Brennmaterial, also für ein und dasselbe $\mathfrak{W}$ ab von der Fuchstemperatur t, dem Ueberschußcoëfficienten n und der größeren oder geringeren Vollkommenheit der Verbrennung; ein Maß für diese Vollkommenheit gibt das Verhältniß des nur zu Kohlenoxyd verbrannten Kohlenstoffes zum Gesammtkohlenstoff; dieser Werth $\frac{c_2}{c} = u$ mag Unvollkommenheitscoëfficient heißen.

Die Coëfficienten n und u ergeben sich aus der Analyse der Verbrennungsgase. Enthalten 100 Volume der trocken gedachten Verbrennungsgase Sa Vol. Sauerstoff, St Vol. Stickstoff, Ks Vol. Kohlensäure und Ko Vol. Kohlenoxyd, und beachtet man, daß 100 Vol. der dem Feuer zugeführten Luft 79 Vol. Stickstoff und 21 Vol. Sauerstoff enthalten, so erhält man das auf 100 Vol. zugeführte Luft unverbraucht entweichende Sauerstoffvolumen $= \frac{79.Sa}{St}$, also das Volumen des zur Oxydation verbrauchten Sauerstoffs $= 21 - \frac{79.Sa}{St}$ und somit den Ueberschußcoëfficienten

$$n = \frac{21}{21 - \frac{79.Sa}{St}}. \qquad (9)$$

Beachtet man ferner, daß gleiche Volume von Kohlensäure und Kohlenoxyd gleiche Gewichtsmengen Kohlenstoff enthalten, so ergiebt sich der Unvollkommenheitscoëfficient

$$u = \frac{Ko}{Ks + Ko} \tag{10}$$

und man erhält aus der Elementaranalyse des Brennmaterials und u die Werthe:

$$c_1 = c(1 - u) \tag{11}$$

$$c_2 = cu. \tag{12}$$

Während die Coëfficienten n und u von dem eigentlichen Verbrennungsproceß abhängen, ist die Fuchstemperatur t vorzugsweise bedingt durch die größere oder geringere Fähigkeit des Heizobjektes, die Wärme der Verbrennungsgase aufzunehmen. Im Allgemeinen wird eine Heizung um so besser sein, je kleiner t, u und n sind; wenn bei einer von zwei Heizungen alle drei Werthe kleiner sind, als bei der anderen, so ist ohne weiteres klar, daß erstere die vortheilhaftere ist. Es wird aber dieser Fall nur selten vorkommen; während t von u und n ziemlich unabhängig ist, ist u meist um so größer, je kleiner n ist, und umgekehrt. Es läßt also die Beobachtung von t und die zur Bestimmung von n und u führende Analyse der Rauchgase nur eine ziemlich unvollkommene Beurtheilung der Heizung zu; soll der Nutzeffekt der Heizung $\left(\frac{\Omega}{\mathfrak{W}}\right)$, also das Verhältniß von Ω zu $\mathfrak{W}$ ermittelt werden, so ist eine Elementaranalyse des Brennmaterials unumgänglich nöthig. Es würde sehr umständlich werden, wenn man bei Versuchsreihen über Heizung für jeden einzelnen Versuch die Elementaranalyse vornehmen wollte; es ist aber wohl für zulässig zu erachten, daß man die Zusammensetzung des eigentlichen verbrennlichen Theiles des Brennmaterials so lange als constant ansicht, als das Brennmaterial der nämlichen Quelle entstammt, also z. B. eine Steinkohle demselben Flötze eines Werkes, und daß man in solchen Fällen nur die meist sehr wechselnden Mengen von Asche und Wasser bestimmt. Wenn es sich nur um relative Bestimmungen handelt, insbesondere um die Vergleichung der Wirkungsweise einer und derselben Heizanlage bei Verwendung eines und desselben Brennmaterials, aber verschiedener Art zu heizen, so

wird man sogar für eine solche Annäherungsrechnung eine Durchschnittszusammensetzung des verbrennlichen Theiles annehmen dürfen, ohne daß eine Elementaranalyse überhaupt ausgeführt wird. Man würde etwa bei Stein- oder Braunkohlen den Durchschnitt aus den in der Literatur zu findenden Analysen von Kohlen der Gegend nehmen, welcher das Material entstammt.[1]) Insofern es wünschenswerth ist, die Werthe t, n und u gleichzeitig möglichst zu verringern, wird für Vergleichungen der letztgedachten Art auch die bloße Bestimmung der Temperatur und Zusammensetzung der entweichenden Verbrennungsprodukte einigen Werth besitzen.

Die kurze Mittheilung der Beobachtungs- und Rechnungsergebnisse, welche Weinhold bei einem Versuche mit einem Piedboeuf'schen Kessel mit Planrost und einer Braunkohle aus der Nähe von Döllnitz erhielt, wird den Gang der Untersuchung anschaulicher machen. Die Zusammensetzung des Brennmaterials war: $c = 0{,}3353$, $h = 0{,}0254$, $o = 0{,}1145$, $w = 0{,}4650$, $a = 0{,}0598$. Temperatur der Rauchgase kurz vor dem Essenschieber: $t = 220^0$ C. Zusammensetzung der Verbrennungsgase: $Sa = 12{,}27$, $St = 80{,}17$, $Ks = 5{,}66$, $Ko = 0{,}90$. Aus Formel (1) berechnet sich $W = 3092$ Cal. Formel (9) ergiebt $n = 2{,}357$. Nach Formel (10) ist $u = 0{,}137$, nach Formel (11): $c_1 = 0{,}2894$, nach Formel (12): $c_2 = 0{,}0459$, nach Formel (4) ist $W = 2835$ Cal. Der Zähler der Formel (6) ist 2426, der Nenner derselben 2,6364, mithin $T = 920^0$ C. Endlich ergiebt sich nach Formel (7): $\Omega = 1835$ Cal. $= 0{,}593\ W$ und nach Formel (8): $V = 1257$ Cal. $= 0{,}407\ W$. Der bedeutende Wärmeverlust von 40,7 Proc. der theoretischen Verbrennungswärme ist in vorliegendem Falle nicht ganz zur Hälfte

---

[1]) Für die Zulässigkeit eines solchen Verfahrens in manchen Fällen spricht die Thatsache, daß Hartig eine brauchbare Formel für die Verdampfungskraft der sächsischen Steinkohlen aufstellen konnte, aus welcher die brennbare Substanz, offenbar weil ihre Zusammensetzung annähernd constant ist, ganz eliminirt ist. Dieselbe lautet

$$m = \frac{8{,}2[100 - (a + b)] - a}{100},$$

wobei m angiebt, wie viel Kilogr. Dampf von 150° C. durch ein 1 Kilogr. Kohle erzeugt werden kann und in 100 Gewth. Kohle a Gewth. Asche und b Gewth. hygroskopisches Wasser vorausgesetzt sind.

durch den Luftüberschuß und die Unvollkommenheit der Verbrennung bedingt, den größeren Theil des Verlustes veranlaßt der hohe Wassergehalt des Brennmaterials; wäre n = 1 und u = 0, also die Verbrennung ohne allen Luftüberschuß eine ganz vollkommene, so erhielte man W = 𝔚, T = 1925° und für t = 220°: $\Omega = 2360 = 0{,}763$ 𝔚 und V = 732 = 0,237 𝔚. Es würden also auch bei einer idealen Verbrennung noch 23,7 Proc. der Gesammtwärme durch die Asche, die warm abziehenden Rauchgase und das aus dem Brennmateriale verdampfte Wasser fortgeführt werden. — Durch richtige Ermittelung, Würdigung und Vergleichung der Werthe n, u, 𝔚, T, t und $\frac{\Omega}{𝔚}$ erhält man eine richtige Vorstellung über die Ursachen der verschiedenen Leistungen verschiedener Brennmaterialien in derselben Heizanlage, sowie desselben Brennstoffes in verschiedenen Heizanlagen und auch über verschiedene Methoden der Heizung unter sonst gleichen Umständen. Hiernach können dann Verbesserungen an der Qualität des Brennstoffes, oder in der Einrichtung der Heizanlage, oder in der Heizmethode angebracht werden.

2) Uebersicht über die von Weinhold erlangten Resultate.

Weinhold hat seine in 61 Untersuchungen des Nutzeffektes von Kesselfeuerungen erlangten Resultate tabellarisch zusammengestellt und die wichtigsten Ergebnisse besonders besprochen. Solche von allgemeiner Art sind folgende.

Die allgemeine Annahme, daß in den Kesselfeuerungen nur etwa die Hälfte des in der zugeführten Luft enthaltenen Sauerstoffes zur Oxydation wirklich verbraucht wird, also der Ueberschußcoëfficient n = 2 sei, bestätigt sich, insofern sich als Mittelwerth aus 46 an sehr verschiedenen Feuerungsanlagen vorgenommenen Versuchen n ziemlich genau = 2 (genauer 1,98) ergeben hat. Ferner ergiebt sich als Mittelwerth für u = 0,12. Hierbei sind einige abnorm schlechte Verbrennungen außer Rechnung geblieben. Daß aber die Annahme solcher Durchschnittszahlen für den concreten Fall wenig nützt, ergiebt sich daraus, daß n innerhalb 1,14 und 3,74 und

u von 0 bis 0,22 schwankt; in den abnormen Fällen steigt sogar n auf 6,58 und u auf 0,463.

Die besten Resultate erhielt Weinhold an einer Unterfeuerung mit mechanischer Heizvorrichtung für Steinkohle, nämlich n = 1,16 bei u = 0,060, und n = 1,58 bei u = 0,024, und ferner an einer Kesselheizung mit Vorfeuerung, nämlich bei Braunkohle n = 1,29 und u = 0,104 und bei Steinkohle n = 2,12 und u = 0,015. Nach Scheurer-Kestner, welcher ähnliche Untersuchungen behufs der Regelung des Heizprocesses anstellte, ergaben sich als Mittelwerthe aus 11 Versuchen n = 1,27 und aus vier dieser Versuche n = 1,13 und u = 0,036. Diese Zahlen dürften den höchsten Grad von Vollkommenheit ausdrücken, welcher sich bis jetzt auf Grund planmäßiger Regulirung im Verbrennungsproceß in Kesselanlagen erreichen läßt.

Einige der Mittel, welche man häufig anwendet, um eine möglichst vollständige Verbrennung zu erzielen, hat auch Weinhold zu prüfen Gelegenheit gehabt und es zeigt sich, daß einige derselben auch den andern Theil der Aufgabe, mit möglichst geringem Luftüberschuß zu verbrennen, ziemlich gut lösen. Hierher gehören die schon oben erwähnten Versuche an einer Kesselheizung mit Vorfeuerung. Bei einer Vorfeuerung, bei welcher die Verbrennung nicht unmittelbar unter dem relativ kalten, die Wärme leicht aufnehmenden Kessel, sondern in einem von Ziegelsteinen, also schlechteren Wärmeleitern umgebenen Raume stattfindet, wird deshalb mit geringem Luftüberschuß eine vollkommene Oxydation zu erzielen sein, weil nicht durch zu rasche Wärmeabgabe die Gase schon vor der vollendeten Verbrennung unter die zum Fortgang der Oxydation erforderliche Temperatur abgekühlt werden. Eine Vorfeuerung ist natürlich zumeist bei geringwerthigem Brennmaterial empfehlenswerth, bei dem die Möglichkeit nahe liegt, die ohnehin niedrige Temperatur im Feuerraum durch rasche Abkühlung zu weit herabzudrücken, während bekanntlich bei sehr gutem Brennmateriale die Vorfeuerung die Temperatur leicht bis zu einer für die Dauerhaftigkeit des Kessels schädlichen Höhe steigern kann. Im Gegensatz zur Vorfeuerung wird die Innenfeuerung der Kessel sehr leicht eine unvollkommene Verbrennung auch bei gutem Brennmaterial und bei großem Luftüberschuß

geben; beispielsweise wurde an einem Kessel mit Innenfeuerung, der mit ausgezeichneter Potschappeler Steinkohle geheizt wurde, n = 5,53 und u = 0,266 gefunden. Daß secundäre Luftströme, welche zur vollständigen Verbrennung der flüchtigen Verkohlungsprodukte dienen sollen, infolge unrichtiger Anwendung einen großen Luftüberschuß herbeiführen können, zeigt sich auch in einem Versuche Weinhold's an einem Henschel-Kessel mit Mehl'schem Rost, bei welchem hinter der Feuerbrücke noch eine offene Rostfläche vorhanden war, wodurch sich n = 2,32 ergab. Aus einem anderen Versuche geht hervor, daß zuweilen ein secundärer Luftstrom (derselbe drang durch die offengehaltene Feuerthüre ein) ein nothwendiges und wirksames Mittel ist, das Resultat der Verbrennung zu verbessern.

Eines der wirksamsten Mittel, den Verbrennungsproceß zu vervollkommnen, ist unstreitig eine continuirliche Speisung des Feuers mit Brennmaterial. Die ausgezeichneten Resultate (siehe oben), welche die von Gebr. Clad in Reichenbach und von der Zwickauer Maschinenfabrik gebaute mechanische Heizvorrichtung liefert, ist aller Beachtung werth. Wenn auch nicht zu bezweifeln und durch die Elsässer Versuche nachgewiesen ist, daß ein sehr guter Heizer bei fortdauernder Aufmerksamkeit dasselbe leisten kann, wie diese Vorrichtung, so sind doch eben die sehr guten Heizer nichts weniger als häufig und es kann mit derselben ein Heizer eine größere Anzahl von Kesseln mit geringerer Anstrengung bedienen, als ohne dieselbe. Den Hauptantheil an den günstigen Resultaten der mechanischen Heizvorrichtung hat der Umstand, daß das zerkleinerte Brennmaterial in einer sehr gleichmäßigen dünnen Schicht (ca. 5 Centim.) über den Rost vertheilt wird und der Verbrennungsproceß ganz continuirlich verläuft, so daß auch eine fast vollständige Rauchverbrennung eintritt. Sehr nöthig ist bei diesen Apparaten eine Vorrichtung zu einer bequemen und für wechselnden Dampfbedarf genügend ausgiebigen Regulirung der Brennmaterialzufuhr. Bei dieser Gelegenheit sei auf eine von großem Erfolge begleitete Neuerung auf dem Gebiete der praktischen Feuerungskunde hingewiesen, nämlich auf die Körting'schen Patent-Dampfstrahl-Unterwindgebläse für Feuerungsanlagen jeder Art, von denen bereits über 1000 Exemplare in Betrieb

sind. Dieselben lassen sich an jeder bestehenden Heizanlage leicht anbringen und sie führen mittelst einer kleinen Menge direct wirkenden Kesseldampfes der Feuerung eine leicht regulirbare Luftmenge mit einem Ueberdruck zu, welcher höchstens 75, bei Kesselfeuerungen nicht über 23 Mm. Wassersäule beträgt. Es soll möglich sein, unter Anwendung genügend dicker Schichten Brennmaterial eine sehr vollkommene Verbrennung (ohne Rauch) zu erzielen, ohne daß der Luftüberschuß mehr als 10 Proc. der theoretischen Luftmenge beträgt. Weil hierbei eine sehr hohe Verbrennungstemperatur bei einem nicht sehr großen Volumen der Verbrennungsgase entsteht, und weil die Esse nur noch zum Ableiten der Rauchgase, nicht aber als Betriebsapparat für die Speisung des Feuers mit Luft dient, deshalb kann leicht eine viel vollständigere Ausnützung der Verbrennungswärme stattfinden. Besonders vortheilhaft sind diese Gebläse in den Fällen, wo vorhandene Schornsteine eine nicht genügende Zugkraft entwickeln, oder wo nur sehr niedrige (aber hinreichend weite) Schornsteine angelegt werden sollen. Eine weitere Ersparniß an Brennmaterial gewähren diese Apparate durch die Möglichkeit, daß auch die billigeren feinkörnigen Brennstoffe auf ganz engliegenden Roststäben vortheilhaft verbrannt werden können. Bezüglich der näheren Begründung der Zweckmäßigkeit dieser Apparate, sowie der Angabe von Betriebsresultaten und Zeugnissen über Brennmaterialersparniß verweisen wir auf die betreffenden Broschüren und Circulare der Erfinder und Fabrikanten: Gebr. Körting in Hannover.

Auf die Resultate Weinhold's zurückkommend sei erwähnt, daß bei seinen Versuchen die Werthe $\mathfrak{W}$ von 2866 bis 7854, W von 2529 bis 7261, T von 354 (hier war $n = 6{,}58$ bei $W = 2635$) bis 2134, t von 155 bis 422, Ω von 446 bis 5916 und $\frac{\Omega}{\mathfrak{W}}$ von 0,16 (entsprechend dem niedrigsten Werth für T und Ω) bis 0,76 variirten. In dem einen Falle, in welchem die Feuergase mit der viel zu hohen Temperatur von 422° C. entwichen, hatte die spätere Anbringung eines „Economisers" d. i. eines von vielen Feuerröhren durchzogenen Kessels zum Vorwärmen des Speisewassers eine Erniedrigung der Fuchstemperatur auf 215° und eine Brennmaterialersparniß von 20 Proc. zur Folge, obgleich das Speisewasser in demselben

nur auf etwa 100° erwärmt wurde. Der hiernach zu ziehende Schluß, daß ein großer Theil der Ersparniß indirect dadurch verursacht wurde, daß bei der geringeren Menge des bei gleichem Dampfverbrauch in gleicher Zeit consumirten Brennmateriales die Verbrennungsgase langsamer unter dem Kessel hinstrichen und so ihre Wärme besser abgeben konnten, wurde noch constatirt durch Messung der Temperatur der Feuergase vor dem Economiser. Es zeigte sich, daß dieselben die Kesselzüge nur noch mit 330 bis 340°, anstatt wie früher mit 420°, verließen. — Wie groß der Einfluß des Luftüberschusses, der Unvollkommenheit der Verbrennung und der Temperatur der abziehenden Gase ist, zeigt sich an einer Zusammenstellung, welche Weinhold für eine Kohle mit 56 Proc. Kohlenstoff, 3 Proc. Wasserstoff, 20 Proc. Asche und 9 Proc. Wasser, mit dem Brennwerth 5550 Cal. und für verschiedene Werthe von n, u und t an einer andern Stelle gegeben hat. Die abgekürzt wiedergegebene Tabelle zeigt die durch den Rauch fortgeführten Wärmemengen in Calorieen und in Prozenten der ganzen Verbrennungswärme.

		400°		200°	
n	u	Calor.	Proc.	Calor.	Proc.
3	0,2	2212	39,9	1544	27,8
2	0,12	2123	38,3	1395	25,1
1,5	0,2	1916	34,5	1400	25,2
1,5	0,1	1696	30,6	1161	20,9
1,6	0,02	1540	27,7	949	17,1
1,2	0,06	1330	24,0	877	15,8

3. Praktische Ausführung der Temperaturmessungen und der Analyse der Rauchgase.

a) Temperaturbestimmung. Bei einer guten Dampfkesselheizung sollte die Fuchstemperatur nicht über 200° C. steigen, indessen erreicht sie thatsächlich zuweilen die Höhe von 400° und darüber. Zu einer vorläufigen Bestimmung dienen Metalle mit bekanntem Schmelzpunkt: Zink (360°), Blei (330°), Wismuth (260°) Zinn (230°) und Weichloth (170°), von welchen man, mit dem Zink beginnend, kleine durch-

lochte Stückchen mittels eines Drahtes oder eines Stabes in den Rauchkanal einführt. Erweist sich hierdurch das Quecksilberthermometer als anwendbar, so führt man mit einem solchen mit recht kleinem Gefäße die Messung folgendermaßen aus. Je nachdem die Decke oder die Seitenwand des Rauchkanals die Anbringung einer Oeffnung gestattet, führt man in den letzteren entweder mittels eines Drahtes oder einer Stange ein in Fig. 13 und 14 dargestelltes Stück Gußeisen ein, dessen längliche Höhlung zu 2/3 mit Quecksilber gefüllt ist und läßt es etwa 15 Minuten lang der Feuerluft ausgesetzt. Nach möglichst schnellem Zurückziehen der Eisenbirne senkt man sofort das vorher in einer Weingeistflamme auf 150 bis 200° erwärmte Thermometer in das in der Höhlung befindliche Quecksilber ein und liest ab, wenn es nicht höher steigt, oder wenn es nicht mehr schnell fällt. Eigens angestellte Versuche haben gleiche Temperatur in allen Punkten eines Querschnittes des ganz vom Strome der Feuerluft ausgefüllten Canales ergeben, deshalb genügt es, die Temperatur in der Mitte des Canalquerschnittes, wenn er genügend weit von einer Verengerung dieses Canales entfernt ist, zu ermitteln. Meist ist die Temperatur kurz vor dem Essenschieber und dann im Mittelpunkte der freien Schieberöffnung zu messen. An demselben Punkte wird auch das zu analysirende Gasgemisch entnommen und es ist nöthig, die während der Temperaturbestimmung und der Gasaspiration im Mauerwerk noch frei gebliebene Oeffnung mit Putzwolle dicht zu verstopfen.

Fig. 13.

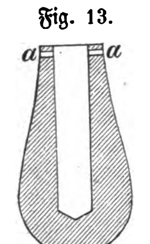


Fig. 14.

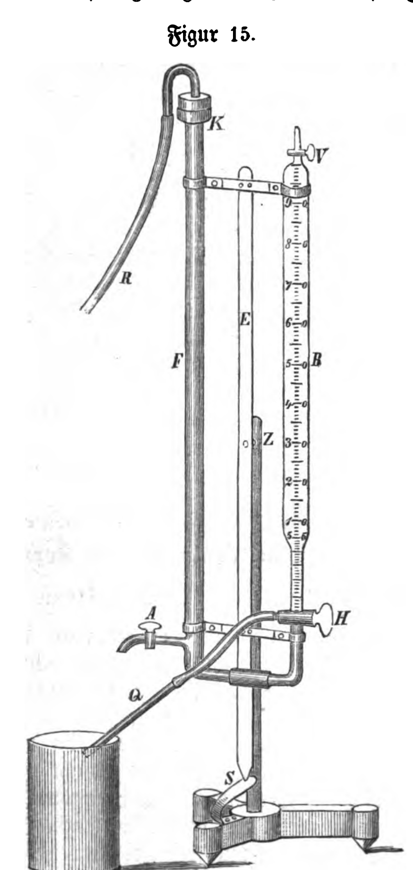
b) Analyse der Rauchgase. Dieselbe ist eine sogenannte absorptiometrische und besteht darin, daß man auf das abgemessene Gasgemenge gewisse Absorptionsflüssigkeiten einwirken läßt und aus der hierdurch entstehenden Volumverminderung des Gases das Volum des absorbirten Bestand-

theiles ersieht. Die Kohlensäure wird durch Kalilösung, der Sauerstoff durch alkalische Pyrogallussäurelösung und das Kohlenoxyd durch Kupferchlorürlösung absorbirt. Die Kohlensäure muß immer im frischen Gase bestimmt werden; in Bezug auf die Bestimmung der anderen beiden Bestandtheile gehen aber die angewendeten Methoden auseinander. Nach Winkler wird eine zweite abgemessene Menge des Rauchgases mit alkalischer Pyrogallussäurelösung behandelt, wodurch Sauerstoff + Kohlensäure absorbirt werden und eine dritte frische Gasmenge wird, nachdem derselben Sauerstoff und Kohlensäure entzogen sind, mit Kupferchlorürlösung behandelt. Nach Orsat, Bunte u. A. wird eine und dieselbe Gasmenge der Reihe nach mit den Absorptionsmitteln behandelt, sodaß die eintretenden Volumabnahmen ohne Weiteres die Volume der absorbirten Stoffe angeben, während bei der erstgenannten Methode kleine Rechnungen nöthig sind. In jedem Falle darf das Kupferchlorür nur auf das von Kohlensäure und Sauerstoff befreite Gas einwirken, weil auch diese beiden Stoffe von Kupferchlorür absorbirt werden. Bei der Absorption des Kohlenoxydes bildet sich die Berthelot'sche Verbindung Cu_2Cl_2,CO, nach Winkler's Ansicht = $Cu_2\begin{cases}Cl_2\\CO''\end{cases}$, d. i. ein Kupferchlorid, worin die Hälfte des Chlors durch Carbonyl ersetzt ist, ähnlich wie im Kupferoxychlorid $Cu_2\begin{cases}Cl_2\\O''\end{cases}$ dieser Ersatz durch ein Sauerstoffatom geschehen ist. Mit Krystallwasser verbunden erhält man das Kupferchlorürkohlenoxyd in perlmutterglänzenden Krystallen durch Sättigen einer concentrirten Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure mit Kohlenoxyd.

Eine direkte Einführung der Rauchgase in den Meßapparat ist nur dann berechtigt, wenn die Absicht vorliegt, einen nicht gleichmäßig verlaufenden Verbrennungsproceß in seinen einzelnen Perioden zu verfolgen, oder wenn man von dem gleichmäßigen Gang der Verbrennung, wie bei Anwendung einer mechanischen continuirlichen Speisung, überzeugt sein kann. In den anderen Fällen muß eine Durchschnittsprobe der Feuerluft gewonnen werden und hierzu ist nöthig, dieselbe während einer so langen Zeit in einem größeren Gefäße sich ansammeln zu lassen, daß inzwischen

das Auflegen von Brennmaterial mehrmals sich wiederholt. *Die Absaugung der Feuerluft* geschieht mittels eines langen ca. 5 Mm. weiten, oft durch ein Eisenrohr gegen das Verbiegen zu schützenden Messingrohres (besser ist ein schwer schmelzbares Glasrohr), dessen Mündung bis zum Mittelpunkt des Canalquerschnittes vorgeschoben wird, während das andere Ende mit einem langen Kautschukschlauch verbunden ist. Durch Saugen mit dem Munde oder irgend einem Aspirator wird erst die in der Rohrleitung befindliche Luft gehörig entfernt und dann, ohne daß durch den atmosphärischen Ueberdruck wieder Luft eindringen kann, die Verbindung mit dem Sammelgefäße oder dem Meßapparat bewirkt. Zum Ansammeln des Gases kann man sich eines gewöhnlichen durch Wasserausfluß wirkenden Aspirators bedienen. Derselbe besteht in einer höchstens 10 Liter fassenden Glasflasche, deren Hals durch einen Kautschuk

Figur 15.



das Wasserrohr, nahe bis zum Boden, die andere, das Gasrohr, nur bis zur unteren Stöpselfläche reicht; beide Röhren sind oben kurz umgebogen und mit kurzen festgebundenen Kautschukschläuchen versehen, auf welchen Quetschhähne sitzen. Das Wasserrohr wird durch Ansetzen eines etwa 1 M. langen Kautschukrohres in einen Heber verwandelt, dessen Ausfluß durch eine am betreffenden Quetschhahn vorhandene Schraube regulirt werden kann. Die Verbindung der Kautschukröhren untereinander geschieht durch kurze Glasröhrchen. Auf dem Wasser im Aspirator befindet sich eine 1 Ctm. hohe Schicht von Rüböl zur Verhinderung der Absorption von Kohlensäure durch das Wasser.

Der Winkler'sche Gasanalysirapparat, dessen sich Weinhold durchweg bedient[1]), hat folgende Einrichtung (siehe Figur 15, S. 340). Mittelst angeschraubter Halbringe sind an den Querarmen der um den Zapfen Z drehbaren Eisenblechschiene E die beiden Glasröhren, das Füllrohr F und die Bürette B befestigt. Dieselben stoßen mit ihren Umbiegungen dicht aneinander und sind hier durch eine Kautschukmuffe verbunden. Durch die geöffnete Mündung K gießt man die Absorptionsflüssigkeit ein, welche sich nach dem Aufsetzen des Kautschukstöpsels mit ∩förmiger Glasröhre und angehängtem Schlauche durch Comprimiren der Luft in F, sei es durch Blasen mit dem Munde, oder mittelst eines Kautschukballes, nach B treiben läßt. Der einfache Schlußhahn A ist zum Ablassen von Flüssigkeit bestimmt. Der Hahn V ist einfach durchbohrt. Der Hahn H hat, wie Figur 16 zeigt, außer einer Querbohrung noch eine axiale Bohrung, welche seitlich ausläuft, und es gestattet derselbe vier verschiedene Stellungen. Durch die Querbohrung communicirt B mit F, durch die axiale Bohrung wird entweder B oder F mit der Atmosphäre in Verbindung gesetzt, eine leicht zu treffende Zwischenstellung gestattet endlich den

Figur 16.

[1]) Das Glasröhrenpaar kann von Greiner & Friedrichs in Stützerbach (Thüringen) zum Preise von 12 Mark bezogen werden.

Abschluß aller Wege. Durch Anwendung einer Schmiere aus gleichen Theilen Baumöl und Wachs werden die Hähne dicht gehalten. Zum Abfluß von Flüssigkeit durch H dient das angesetzte Kautschuk- und Glasrohr Q. Um das Gasgemisch mit dem Absorptionsmittel in B in ausgedehnte Berührung zu bringen, wird durch Ergreifen des unteren Theiles der Schiene E und Drehen derselben nach rechts oder links um mehr als 90° das Röhrenpaar wiederholt in eine horizontale und senkrechte Lage gebracht. Während dieses Hin- und Herwiegens ist der Canal im Stöpsel K durch einen Glasstopfen verschlossen und sind durch H alle Wege gesperrt. Zum Arretiren des Apparates dient eine Feder S, in deren Durchlochung die stumpfe Spitze der Schiene E eingreift. Das Totalvolumen der Bürette, d. i. das Volumen des zu untersuchenden Gasgemisches erstreckt sich von V bis an das untere Ende der senkrecht gestellten Querbohrung von H und es beträgt gewöhnlich etwas über 100 Cc. Der untere Theil der Bürette, etwa 4 Cc., ist verengt. Die käuflichen Büretten bedürfen gewöhnlich einer Controle durch Auswägen mit einer Flüssigkeit. Man benutzt hierzu eine verdünnte dunkelgefärbte ausgenutzte Pyrogallussäurelösung und liest am oberen Rande des Meniscus ab, da letzteres bei der Analyse selbst, soweit die Flüssigkeiten undurchsichtig sind, ebenfalls geschehen muß. Das specifische Gewicht der beim Auswägen benutzten Flüssigkeit ist ohne Belang, da es nur auf das Verhältniß der Theilvolume zum Ganzen ankommt. Behufs des Auswägens der Burette füllt man das Röhrenpaar ganz mit Flüssigkeit an, verschließt K mit dem Kautschukstöpsel und Glasstopfen, sodaß keine Luftblase im Apparat verbleibt, läßt durch A so viel ausfließen, daß die Flüssigkeit in B gerade bis unten an den offenen Hahn V reicht und ermittelt nun das Gewicht der von einem Theilstrich zum anderen ausfließenden Flüssigkeit, sowie das dem Totalvolumen entsprechende Gesammtgewicht. Man braucht bei der Burette für Kohlensäurebestimmung nur das Stück von 10 bis 22, bei der für Sauerstoffbestimmung das von 0 bis 20 und bei der für Kohlenoxydbestimmung das von 0 bis 10 Cc. zu controliren. Bequem ist es, sich für jede Burette eine Tabelle einzurichten, welche für jeden Theilstrich nicht das corrigirte Volum, sondern direkt Volumprocente angiebt, also den Quotienten aus dem corrigirten Volum dividirt

durch $^1/_{100}$ des Totolvolums. Zu berücksichtigen ist, daß bei der Kohlenoxydbestimmung der Procentgehalt nicht des ursprünglichen, sondern des von Sauerstoff und Kohlensäure befreiten Gasgemisches gefunden wird; man erhält aber Ko durch Multiplication des letzteren Werthes mit $\frac{100 - (Sa + Ks)}{100}$.

Der Raum, in welchem die Analysen ausgeführt werden, muß möglichst gleiche Temperatur haben; man wird denselben im Sommer womöglich nach Norden gelegen wählen, in der kühleren Jahreszeit wenn irgend möglich ungeheizt lassen; muß man heizen, so suche man die Temperatur möglichst genau constant zu halten; es ist dies wesentlich, weil alle Messungen der Gase ohne Temperaturreduction ausgeführt werden. Ein Wasserreservoir von 20 bis 100 Liter Inhalt stelle man in dem Arbeitsraume so hoch auf, daß sich sein Boden einige Decimeter höher befindet, als der höchste Punkt der auf einem Tische stehenden Gasbüretten; da auch das Wasser die Temperatur des Raumes besitzen soll, so fülle man das Reservoir immer wenigstens am Abende vor dem Versuchstage. Von dem Reservoir bis zum Arbeitstische führt man eine Leitung aus Bleirohr oder Kautschukschlauch; auf dem Tische theilt man die Leitung in zwei Zweige, deren jeder durch einen Hahn verschließbar ist und in einen etwa 1 M. langen, dünnen Kautschukschlauch ausläuft.

Ferner bedarf man für die Ausführung der Analyse noch folgender Requisiten:

Absorptionsflasche. Eine Flasche von ca. 500 Cc. Inhalt, mit doppelt durchbohrtem Kautschukpfropf, Gasrohr, Wasserrohr, kurzen Kautschukschläuchen und Quetschhähnen, ganz ähnlich eingerichtet, wie die zum Auffangen der Gase dienenden Flaschen, nur mit dem Unterschied, daß das Wasserrohr nicht horizontal umgebogen ist, sondern vertical endigt.

Zwei Fülltrichter von etwa 5 Cm. Durchmesser; der Hals des einen so dünn ausgezogen, daß er sich leicht in einen engen Kautschukschlauch schieben läßt.

Meßfläschchen, ein Fläschchen mit eingeschliffenem Stöpsel, 40 bis 50 Cc. fassend, mit zwei Marken, 10 Cc. und 30 Cc. angebend.

Spritzflasche mit destillirtem Wasser.

Kalilauge, durch Auflösen von 75 Gr. Stangenkali in 1 Liter Wasser dargestellt.

Pyrogallussäure in Portionen von 0,5 Gr. und 1 Gr. Es ist zweckmäßig, sich eine größere Zahl von Portionen jeder Art vorräthig abzuwägen und dieselben in gewöhnliche papierne Pulverkapseln einzuschließen.

Kupferchlorürlösung. 100 Gr. geglühtes, gepulvertes Kupferoxyd werden in 984 Gr. roher Salzsäure vom spec. Gew. 1,17 = 21° B. gelöst, mit 142 Gr. gutem Zinnsalz und 168 Cc. Wasser versetzt. Wird die schwarze Flüssigkeit, die durch Auflösung des Kupferoxydes entsteht, bei Zusatz des Zinnsalzes nicht hellgelb, so ist letzteres nicht rein; man muß dann so lange noch etwas von demselben zusetzen, bis die Entfärbung eintritt. In die Flasche, welche zur Aufbewahrung der Lösung dient, stellt man ein paar fingerbreite Streifen Kupferblech, um das durch Zutritt atmosphärischen Sauerstoffes beim Oeffnen der Flasche gebildete Chlorid immer wieder zu reduciren.

Allenfalls reicht ein Exemplar der Winkler'schen Gasbürette aus; viel bequemer aber ist es, wenn mehrere Analysen hinter einander zu machen sind, mit drei Exemplaren zu arbeiten, weil man dann jedesmal nur die Bürette B und nicht das Füllrohr F auszuwaschen braucht. Das Auswaschen geschieht dann so, daß man durch den Hahn V einen Wasserstrahl einleitet, während das Waschwasser durch den an H angesetzten Schlauch mit Glasrohr in ein Becherglas fließt, um sein Volum ungefähr tariren zu können; nachdem etwa 300 Cc. Wasser durchgeflossen sind, nimmt man den Zuleitungsschlauch von V ab, setzt ihn an das mit H verbundene Glasrohr an und läßt so lange Wasser zutreten, bis dieses anfängt, bei V auszufließen. Hierauf schließt man V und nimmt den mit H verbundenen Zuleitungsschlauch ab. Die von einem vorhergehenden Versuche etwa im Füllrohr befindliche Absorptionsflüssigkeit läßt man durch Oeffnen des Hahnes A vor dem Auswaschen von B ablaufen; aus dem untern, gebogenen Theile des Apparates entfernt man die Flüssigkeit, indem man den Apparat derart neigt, daß man das untere Ende der Eisenschiene E nach rechts erhebt.

Behufs des Einfüllens des Gasgemenges in die Gasbüretten setzt man zunächst das Wasserrohr der mit dem Gasgemenge gefüllten Auffangflasche in Verbindung mit dem von

dem Reservoir kommenden Wasserzuführungsschlauch, indem man darauf achtet, daß die Kautschuk- und Glasverbindungstheile vor ihrer Zusammenfügung völlig mit Wasser gefüllt werden, so daß keine Luft mit in die Gasflasche gerissen wird, wenn man nach Oeffnung des auf dem Wasserrohre dieser Flasche sitzenden Quetschhahnes Wasser in die Flasche treten läßt. Weil das Reservoir in einiger Höhe steht, wird das Gas in der Flasche etwas comprimirt und entweicht kräftig durch einen ca. 1 M. langen, engen, mit dem Gasrohre der Flasche verbundenen Schlauch, sobald man den Quetschhahn, welcher bisher das Gasrohr sperrte, entfernt. Man läßt einen Augenblick das Gas entweichen, um die in dem langen Schlauche befindliche Luft zu verdrängen, und schiebt dann das Ende des Schlauches rasch auf das von dem Hahn V nach oben gehende Röhrchen einer vorher, wie oben angegeben, bis zum Ueberfließen mit Wasser gefüllten Gasbürette. Wenn man jetzt den Hahn V öffnet, strömt das Gas in die Bürette, während das in dieser enthalten gewesene Wasser durch den an H angesetzten Schlauch mit Glasansatz entweicht. Sobald das Gas durch H auszuströmen beginnt, dreht man diesen Hahn aus der bisherigen Stellung schnell in die entgegengesetzte, wobei sich die Querbohrung des Hahnes auch mit dem Gase füllt und etwas Gas nach dem gebogenen Ansatz der Gasbürette entweicht. Nach dieser Absperrung des Gases durch H wartet man noch einen Augenblick, damit in der Bürette auch eine gewisse Compression des Gases stattfindet, schließt dann V, nimmt den Gaszuführungsschlauch ab und setzt ihn sofort auf die zweite Bürette, mit welcher man behufs der Füllung ganz wie mit der ersten verfährt. Die dritte Bürette wird mit dem vorher von Kohlensäure und Sauerstoff befreiten Gase gefüllt.

Zur Entfernung dieser beiden Gase dient die oben beschriebene Absorptionsflasche. Nachdem dieselbe mit Wasser gefüllt ist, verbindet man den Gaszuführungsschlauch von der Gasflasche mittels eines kurzen Glasrohrstückchens mit dem Wasserrohr der Absorptionsflasche, hält diese verkehrt und läßt das Gas zutreten. Sobald alles Wasser ausgeflossen ist und das Gas durch das Gasrohr zu entweichen beginnt, schließt man erst dieses und dann das Wasserrohr der Absorptionsflasche durch den Quetschhahn. Den in der Gasflasche verbliebenen

Rest des Gasgemenges schließt man ab, um ihn für etwaige Controlbestimmungen aufzubewahren. Den Gaszuführungsschlauch auf dem Wasserrohr der wieder aufgerichteten Absorptionsflasche nimmt man nun ab, setzt auf das kurze Schlauchstück des Wasserrohres den enghalsigen Trichter, öffnet einen Augenblick den Quetschhahn, um den Ueberdruck des Gases in der Absorptionsflasche zu entfernen, und füllt dann diesen Trichter etwa zur Hälfte mit einer Lösung von 1 Gr. Pyrogallussäure in 30 Cc. der oben angegebenen Kalilauge. Wenn man jetzt den Quetschhahn unterhalb des Fülltrichters wieder öffnet, so fließen einige Cubikcentimeter der Pyrogallussäurelösung in Folge des hydrostatischen Druckes in die Absorptionsflasche; man schließt den Quetschhahn wieder und schwenkt die Pyrogallussäurelösung in der Absorptionsflasche etwas um; durch die schleunig eintretende Absorption von Sauerstoff und Kohlensäure entsteht in wenig Secunden in der Flasche ein so beträchtlicher Unterdruck, daß der ganze Rest der Pyrogallussäurelösung rasch in die Flasche getrieben wird, wenn man den Quetschhahn öffnet, was sehr vorsichtig geschehen muß, damit keine atmosphärische Luft in die Absorptionsflasche gelangt. Schwenkt man nun die Flasche 5 Minuten lang gehörig um, so ist aller Sauerstoff und alle Kohlensäure völlig absorbirt; man füllt dann das übrigbleibende Gemenge von Stickstoff und Kohlenoxydgas in die dritte Gasbürette, indem man die Absorptionsflasche ganz so mit dem Wasserleitungsrohr verbindet, wie vorher die Auffangflasche.

Die vorerwähnte Pyrogallussäurelösung stellt man so her, daß man auf das Maßfläschchen den Fülltrichter mit nicht verengtem Halse setzt, in diesen 1 Gr. Pyrogallussäure schüttet und diese mit der Kalilauge hinunter spült, bis die Flüssigkeit 30 Cc. mißt; ganz kurzes Schütteln des verschlossenen Fläschchens bewirkt die völlige Lösung der Pyrogallussäure; durch Aufnahme von etwas Sauerstoff wird die Lösung momentan dunkelbraun gefärbt.

Nachdem die mit Gas gefüllten Büretten einige Minuten gestanden haben, so daß das anfangs an den Wänden hängen gebliebene Wasser unten zusammengelaufen ist, dreht man den Hahn H um 90° und sofort wieder zurück; dabei treibt der Ueberdruck des anfangs etwas comprimirten Gases das zu-

sammengelaufene Wasser in den untern gebogenen Theil des Apparates, und es stellt sich in der Bürette atmosphärischer Druck her. Weil aber bei der Ausdehnung des Gases dieses sich momentan etwas abkühlt und, wenn es die Temperatur der Umgebung annimmt, der Druck wieder etwas wächst, muß man nach je einigen Minuten Pause die vorbeschriebene Hahnbewegung ein zweites und drittes Mal vornehmen. Ist auf diese Weise Druck und Temperatur in der Bürette und in der Umgebung ins Gleichgewicht gesetzt, das kleine Quantum Wasser aus dem untern Theile des Apparates durch passende Neigung bei geöffnetem Hahne A entfernt und endlich dieser Hahn wieder geschlossen, so gießt man durch K die Absorptionsflüssigkeit ein und zwar zunächst so viel, daß diese eben anfängt, in die axiale Bohrung H einzutreten. Hierauf dreht man H in die oben erwähnte Zwischenstellung, um alle Wege zu sperren, hebt den beweglichen Theil des Apparates nach links auf, damit eine etwa in dem Kautschukverbindungsstück sitzen gebliebene Luftblase entweicht, richtet den Apparat wieder auf, schüttet den Rest der Absorptionsflüssigkeit durch K ein und öffnet den Weg von F nach B. Hierauf treibt man in der schon erwähnten Weise (Comprimiren der Luft in F) ein größeres Volumen Flüssigkeit nach B, schließt H ganz ab, bewegt die Röhren mehrmals hin und her und treibt noch ein zweites und drittes Mal mehr Flüssigkeit nach B. Das zur Absorption dienende Flüssigkeitsvolum soll etwas größer, als das zu absorbirende Gasvolum sein. Man kann einer völligen Absorption des letzteren sicher sein, wenn man den Apparat für die Kohlensäure- und Kohlenoxydbestimmung 50 mal, für die Sauerstoffbestimmung 80 mal hin und herbewegt. Um das absorbirte Volum zu messen, bringt man den Apparat wieder in aufrechte Stellung, öffnet K und bringt die Flüssigkeit in F und B auf gleiche Höhe, indem man je nach Bedarf durch K etwas Absorptionsflüssigkeit (verbrauchte, von einem vorhergehenden Versuche) zugießt oder durch A einen Ueberschuß weglaufen läßt. Ehe man das in die Gasbürette an Stelle des absorbirten Gases eingetretene Flüssigkeitsvolum abliest, wartet man einige Minuten, um in B und auch in F die Flüssigkeit an den Wänden möglichst herunter rinnen zu lassen, und stellt erst, nachdem dies geschehen, in B und F genaue Gleichheit des Niveau her. Sollte in dem engen Röhrchen

unter V etwas Flüssigkeit hängen bleiben, so läßt sich diese durch leises Klopfen mit dem Finger an die Bürette leicht zum Herabfließen bringen.

In die erste der drei Gasbüretten bringt man zur Absorption von Sauerstoff + Kohlensäure 30 Cc. einer alkalischen Pyrogallussäurelösung, welche verdünnter als die in der Absorptionsflasche benützte ist. Man bringt in das Maßfläschchen (aus welchem man den am Glase adhärirenden Rest der vorher dargestellten, concentrirten Lösung nicht erst herausspült) mittels des weithalsigen Fülltrichters 0,5 Gr. Pyrogallussäure, 10 Cc. der beschriebenen Kalilauge und 20 Cc. Wasser und schüttelt um.

In die zweite Bürette kommt eine verdünnte Kalilauge zur Absorption der Kohlensäure; man mischt in dem vorher sorgfältig ausgespülten Maßfläschchen 10 Cc. Kalilauge und 20 Cc. Wasser. Die beim Ausgießen zurückbleibenden Spuren von Kalilauge wäscht man nicht aus, wenn man mehrere Versuche hinter einander zu machen hat, weil bei der nächsten Analyse wieder das Gemisch von Kalilauge und Pyrogallussäure für die Absorptionsflasche in dem Maßfläschchen hergestellt wird.

In die dritte Bürette, welche das von Sauerstoff und Kohlensäure befreite Gasgemenge enthält, gießt man zur Absorption des Kohlenoxydes ca. 30 Cc. der Kupferchlorürlösung; ein wirkliches Abmessen der Flüssigkeit ist hier nicht nöthig.

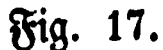
Hat man einen Gehilfen, welcher das Schwenken der Absorptionsflasche, das Auswaschen der gebrauchten Büretten 2c. besorgt, so braucht man, wenn man einige Uebung erlangt hat, kaum mehr als 30 Minuten für eine vollständige Analyse; muß man alles allein machen, so ist etwa die doppelte Zeit erforderlich.

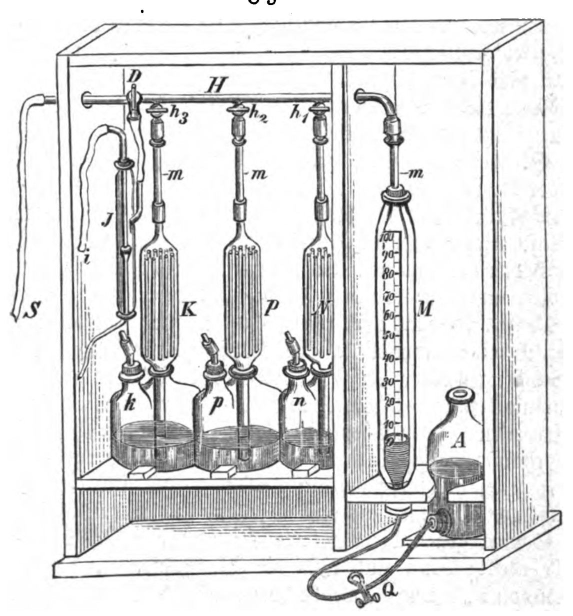
Dem Winkler'schen Apparate wird bei der Verfolgung des Verbrennungsprocesses in einer Heizanlage vielfach der Orsat'sche Apparat vorgezogen, weil derselbe eine schnellere, wenn auch nicht ebenso genaue Arbeit gestattet; für genauere und für vereinzelte Untersuchungen, sowie für eine Vergleichung verschiedener Anlagen mit verschiedenem Brennmaterial ist der erstere vorzuziehen.

Der von Aron abgeänderte Orsat'sche Apparat[1])

[1]) Zu beziehen von W. J. Rohrbeck, J. F. Luhme & Co. (In-

ist in Fig. 17 abgebildet. Indem wir bezüglich der ausführlichen Anweisung zum Gebrauche desselben auf einen Aufsatz von Aron: „Orsat's Apparat zur schnellen Untersuchung der Rauchgase" (Dingl. pol. J. 1875, Bd. 217, S. 220) und


Fig. 17.



auf einen anderen von Fischer, Dingl. pol. J. Bd. 221, S. 468 verweisen, begnügen wir uns, dasjenige hervorzuheben, was zum allgemeinen Verständniß desselben gehört. Das Charakteristische dieses Apparates besteht darin, daß einer und derselben Menge des Rauchgases allmälig Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd entzogen werden und daß die Absorption dieser Bestandtheile und das Abmessen des ursprünglichen und

haber: Dr. H. Rohrbeck) Berlin zum Preise von 120 M. und 5 M. für Emball., complett mit Chemikalien zu 2000 Analysen.

des rückständigen Gases in gesonderten Gefäßen geschieht. Die von einem Wassermantel umgebene Meßröhre M steht auf der einen Seite mit dem Wasserreservoir A in Verbindung, durch dessen Heben das Rohr M bis zur Marke m mit Wasser gefüllt und durch dessen Senken das Gas nach M befördert werden kann. Durch dieses Heben und Senken von A wird das Rauchgas, von welchem 100 Cc. abgemessen sind, aus M der Reihe nach in die Absorptionsapparate N, P, K und von jedem derselben wieder nach M zurück geführt, zunächst unter mehrmaliger Wiederholung dieser Operation, um die Absorption zu vervollständigen, zuletzt um das rückständige Gas zu messen.

Hierbei kommen die einfachen Verschlußhähne h_1 h_2 h_3 sowie der Dreiwegehahn D zur Benutzung. N, P und K sind durch Kautschukstöpsel mit den Reservoiren n, p, k dicht verbunden; die röhrenförmigen unteren Fortsätze der ersteren reichen bis nahe zum Boden der letzteren. In n ist eine Lösung von 1 Gwthl. geschmolzenem Aetznatron in 3 Th. destill. Wasser, in p eine Lösung von 25 Gr. Pyrogallussäure in 150 Cc. jener Natronlauge und in k ist eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung, erhalten durch Sättigen einer Mischung von gleichen Theilen gewöhnlicher Ammoniaklösung (10 Proc.) und gesättigter Salmiaklösung mit Kupferoxydul, zu welchem Zwecke die gemischte Flüssigkeit mit Kupferhammerschlag bis zur intensiven Blaufärbung geschüttelt wird. Diese Absorptionsflüssigkeiten, welche für eine größere Anzahl von Analysen ausreichen sollen, sind in den Reservoiren zum Schutze gegen die Luft mit einer dünnen Schicht von Solaröl bedeckt; dann sind auch die Glasstopfen auf den Seitenhälsen von n, p und k, welche doch während der Arbeit entfernt sein müssen, überflüssig. Zur Vermehrung der Berührungspunkte sind N und P mit engen Glasröhrchen, K mit Kupferdrähten gefüllt. Der Anfang der Arbeit ist das Heben der Absorptionslösungen in N, P, K bis zu den Marken m, was der Reihe nach ausgeführt wird und zwar durch die erwähnten Manipulationen mit A und M. Beim Herabsinken des Wassers in M werden die Lösungen in den Absorptionsapparaten durch den Luftdruck emporgehoben.

Nachdem auch in M das Wasser wieder bis m gebracht und der Quetschhahn Q geschlossen ist, beseitigt man aus der ganzen Rohrleitung über den Hähnen h bis zu der bereits im

Rauchcanal befindlichen Rohrmündung die atmosphärische Luft durch Anwendung eines Luftinjectors J, in welchen man durch i mittelst des Mundes kräftig Luft einbläst. Nach der Umstellung von D, so daß S nur mit M verbunden ist, läßt man durch Oeffnen der Klemme Q das Wasser aus M nach A fallen und das Rauchgas in M eintreten bis der Wasserspiegel bei O steht. Hierauf wird das Rohr H bei D ganz gesperrt und nun bewirkt man in der schon angedeuteten Weise die Absorption der einzelnen Bestandtheile und das Messen des Gases, wobei selbstredend die Hähne h_1 bis h_3 rechtzeitig umzustellen und (behufs der Ablesung) die Wasserspiegel in M und A in ein Niveau zu bringen sind. Die Rohrleitung über den Marken m bis zum Hahn D muß möglichst eng sein, damit der durch diesen schädlichen Raum entstehende Fehler möglichst klein wird. Die Röhren mit den Marken m sind aus Glas und mit N, P und K durch Kautschukmuffen verbunden, während ihre Verbindung mit der metallenen Rohrleitung H durch Stopfbüchsen geschieht. Anstatt des bisher zur Herstellung von H und den Hähnen ververwendeten Zinnes, welches der Abnutzung zu sehr unterliegt, soll mit großem Vortheil nach Seyberth Rothguß (1 Gwthl. Zinn und 9 Th. Kupfer) verwendet werden. Einer Anwendung von Glas zur Rohrleitung H und den Hähnen h und D und ausschließlicher Verbindung der Röhren durch Kautschuk würde aber wohl Nichts im Wege stehen und es würde hierdurch der Apparat sehr an Zuverlässigkeit und an Widerstandsfähigkeit für die Fälle gewinnen, wenn durch Unvorsichtigkeit eine der Absorptionslösungen in die Leitung H gelangt, worauf die gründliche Reinigung der letzteren und der Hähne vorzunehmen ist. Der dichte Schluß aller Theile des Apparates muß übrigens stets controlirt werden, was in selbstverständlicher Weise auszuführen ist. Bezüglich des Zeitaufwandes bei Analysen mit diesem Apparat sei erwähnt, daß Seger und Aron mit zwei Apparaten auf einem Kalkwerke in 6 Stunden 60 Analysen ausführen konnten, so daß auf jede Analyse 12 Minuten inclus. Vorbereitung bei veränderter Aufstellung kamen. Die schwächste Seite des Orsat'schen Apparates liegt darin, daß die Absorptionsflüssigkeiten immer langsamer wirken, je öfter sie schon gebraucht sind und daß, wenn nicht ebenmäßig die Dauer der Absorption verlängert wird, leicht eine ungenaue

Bestimmung besonders von Kohlenoxyd und Sauerstoff dadurch verursacht wird. Zum Schluß sei noch der neueste Apparat zur Analyse der Rauchgase, sowie zur qualitativen und quantitativen Untersuchung von Gasgemengen überhaupt, die einfache Gasbürette von H. Bunte[1]) genannt, welche wir nach der Beschreibung (Journal für Gasbeleuchtung, 1877) für sehr zweckmäßig halten, über deren Bewährung aber zur Zeit Mittheilungen noch fehlen. Das Wesentlichste dieses Apparates ist, daß in dem Meßrohre eine und dieselbe Gasmenge aufeinanderfolgend mit den verschiedenen Absorptionsmitteln behandelt wird.

Natrium.

Ueber die Fabrikation von Soda nach dem sogenannten Ammoniakverfahren (s. Bd. XI. d. Jahrb. S. 336) und den heutigen Stand dieses Industriezweiges liefert R. v. Wagner auf Grund der Wahrnehmungen, die er als Mitglied des Preisgerichts für die Weltausstellung in Philadelphia im Jahre 1876 zu machen Gelegenheit hatte, einen längeren Bericht, dem wir Folgendes entnehmen.

Auf der genannten Ausstellung waren fünf Aussteller von „Ammoniak-Soda" vertreten, nämlich:

1) Solvay und Comp. in Couillet in Belgien (Direktor der Fabrik ist Alfred Solvay; die Administration befindet sich in Brüssel, Rue Prince Albert. Nr. 33.)

2) Solvay und Comp. in Varangéville-Dombasle, Departement Meurthe-et-Moselle, Frankreich (Direktor der Fabrik ist Prosper Hanrez;

3) Brunner, Mond und Comp. in Northwich, England;

4) Richards, Kearn und Gasquoine in Sandbeach, England;

5) Honigmann in Grevenberg bei Aachen.

Bezüglich der Geschichte des neuen Sodaverfahrens seien folgende Notizen vorausgeschickt, die auf Zuverlässigkeit Anspruch machen und einige Irrthümer, die sich in die neue Literatur eingeschlichen haben, berichtigen werden.

---

[1]) Zu beziehen von J. Greiner in München. Preis der Bürette in Etui mit Zubehör: 20 Mk. Auf Wunsch wird ein passendes Stativ mit Quetschklammer beigegeben.

Wenngleich die Zersetzung einer concentrirten Kochsalzlösung durch Ammondicarbonat in den Laboratorien vielfach vor langer Zeit schon beobachtet sein mag, so waren doch die beiden Engländer Harrison Dyar und John Hemming die ersten, welche die industrielle Tragweite dieser Reaction erkannten und ein darauf sich gründendes Sodadarstellungsverfahren im Jahre 1838 patentiren ließen. Das neue Verfahren machte sofort bei seinem Bekanntwerden in Deutschland und in Oesterreich großes Aufsehen, und im Anfange der vierziger Jahre wurden in der Kunheimschen Fabrik am Kreuzberg in Berlin so wie bei E. Seybel in Liesing Versuche zur Einführung der neuen Methode angestellt. Die Sache war aber damals noch nicht reif, es fehlte an Ammoniak und es gebrach an den maschinellen Vorrichtungen, welche die moderne Machinofactur dem chemischen Fabrikanten liefert.

Entmuthigend wirkten ferner die Resultate der von Anthon in Prag im J. 1840 ausgeführten Arbeiten über den neuen Sodaproceß, nach welchem ein beträchtlicher Theil Kochsalz unzersetzt bleibe —, eine, wie sich später ergab, nicht stichhaltige Behauptung. In Frankreich ließ sich Delaunay im J. 1839 ein Brevet auf den Ammoniakproceß ertheilen. Es ist jedoch Grund zur Vermuthung vorhanden, daß der Genannte keineswegs ein Erfinder der neuen Methode, sondern nur der Repräsentant der englischen Patentinhaber war.

Von dieser Zeit war das neue Sodaverfahren Object zahlreicher Patente in England und Frankreich, deren Träger die Ehre der Erfindung für sich beanspruchten. Es ist nicht auffallend, daß die meisten der von den ersten Erfindern angestellten Versuche resultatlos blieben. Obgleich die dem neuen Verfahren zu Grunde liegende chemische Reaction einfach ist und so leicht ausführbar erscheint, ist doch der Proceß im Großen mit unsäglichen Schwierigkeiten verknüpft, und um sich diesen Umstand klar zu machen, braucht man sich blos dessen zu erinnern, daß die hervorragendsten Praktiker auf dem Gebiete der chemischen Technik den Ammoniakproceß, obwohl ohne jeglichen Erfolg, in die Großindustrie einzuführen suchten. Ich nenne aus dieser Epoche nur Muspratt, W. Gossage, Th. Schloesing, E. Rolland, Deacon u. s. w. Turck gründete eine Sodafabrik zu Sommervillers, welche nach dem neuen Verfahren arbeitete, Schloesing

und Rolland im J. 1855 die bekannte Fabrik zu Puteaux bei Paris; die englische Käuferin des Patentes von Dyar und Hemming legte eine Sodafabrik in der Grafschaft Cheshire an; Deacon besaß in Gemeinschaft mit W. Gossage eine 1855 angelegte Fabrik in Widnes, Brooker eine gleiche in Leeds und Muspratt sen. endlich, der nämliche, welcher s. Z. den Leblancproceß in England eingeführt hatte, verausgabte gegen das J. 1850 erhebliche Summen, um den Ammoniakproceß auf seiner Fabrik in Newston (Lancashire) einzuführen. An diese erfolglosen Versuche schließen sich die oben erwähnten in Deutschland und Oesterreich an, so wie aus dem J. 1842 eine vorübergehende Fabrikation zu Vilvorde bei Brüssel. Erst im Jahre 1863 nahm Ernst Solvay ein Patent, dessen Schwerpunkt weniger in der chemischen Seite des Verfahrens, als vielmehr in den eigenthümlichen Apparaten und Vorrichtungen lag. Er errichtete mit seinem Bruder Alfred Solvay eine kleine Sodafabrik zu Saint-Josse-ten-Node bei Brüssel, in welcher mit solchen Erfolgen gearbeitet wurde, daß die Gründung der großen Fabrik zu Couillet bei Charleroi (Hennegau, Belgien) in Angriff genommen werden konnte. Es vergingen jedoch Jahre, bevor ein regelmäßiger Gang der Fabrikation erzielt wurde. Dank der Energie der Gebrüder Solvay ist heute das neue Verfahren chemisch und mechanisch so weit ausgebildet, daß es in Bälde den Leblancproceß an vielen Orten unmöglich machen wird. Wagner nimmt daher keinen Anstand, führ das neue und berühmte Sodaverfahren den Namen „Solvayproceß" in Vorschlag zu bringen.

Ueber die Fabriken, in welchen Soda nach dem neuen Verfahren dargestellt wird, giebt Wagner folgende Details.

Die Fabrik von Solvay und Comp. in Couillet in Belgien, ursprünglich auf eine Jahresproduction von 1500000 Kilogr. berechnet, ist nach und nach derart erweitert worden, daß die gegenwärtige Production an Soda 5000000 Kilogr. (= 100000 Ctr.) beträgt. Die Erzeugung von Natriumbicarbonat ist keine erhebliche, doch richtet sich die Fabrik auf eine größere Production ein. Als Nebenproduct tritt Chlorcalcium in der Menge von 500000 Kilogr. auf. Die Fabrik liegt zwischen dem canalisirten Sambre und der belgischen Staatsbahn, und diese Lage würde eine in gewerblicher Hinsicht vollkommne genannt werden müssen,

wenn Belgien Steinsalz producirte. Da dies nun nicht der Fall ist und das erforderliche Salz aus England oder Frankreich bezogen werden muß, so lag es nahe, eine Fabrik auf französischem Boden anzulegen.

Die Fabrik von Solvay u. Comp. in Barangéville im Departement Meurthe-et-Moselle in Frankreich liegt zwischen dem Marne-Rhein-Kanal und der Ostbahn, unweit Nanzig und Luneville und nicht allzufern von der deutschen Reichsgrenze. Sie ist auf dem großen lothringischen Salzlager errichtet, und hat in industrieller Hinsicht eine unvergleichliche Lage. Das der Fabrik gehörige Terrain gestattet eine Einrichtung für eine Jahresproduction von 600000 Ctr. Soda. In diesem Stadium der Erweiterung würde sie die größte Sodafabrik der Welt sein. Vor der Hand producirt sie 300000 Ctr. Soda und beschäftigt 500 Arbeiter.

Ueber die Fabriken von Brunner, Mond und Comp. in Northwich, England und Richards, Kearn und Gasquoine in Sandbeach, sowie über die Größe ihrer Production liegen nähere Angaben nicht vor. Die Fabrik von Moritz Honigmann in Grevenberg bei Aachen producirte nach Angabe von Dr. Adolf Gurlt im Jahre 1876 in regelmäßigem Betriebe täglich 70 bis 80 Ctr. calcinirte Soda mit einem Gehalte von über 98 Proc. Natriumcarbonat (was einer jährlichen Production von 25000 bis 28000 Ctr. entspräche.)

In Kasan (Rußland) schien das neue Verfahren gleichfalls Wurzel fassen zu wollen, doch arbeitet, nach einer W. durch Hrn. Solvay (vom 27. Mai 1876) zugegangenen Notiz, die Fabrik seit Jahren nicht mehr. Die Fabrik im Nagy-Bocsko in der Marmaros in Ungarn soll ebenfalls nicht mehr im Betriebe sein, die große, mit bedeutendem Geldaufwande angelegte Fabrik in Wyhlen in Baden ebenfalls nicht. Angesichts dieser Resultate muß man zugeben, daß das neue Verfahren (nach Honigmann) mit einer oder höchstens zwei Ausnahmen im deutschen Reiche und in Oesterreich-Ungarn bis heute noch keine Wurzel gefaßt hat, und daß die deutsche Industrie bezüglich des zukunftsvollen Ammoniak-Sodaprocesses vom Zollausland bedeutend überholt worden ist. Trotzdem glaubt v. Wagner auf Grund zuverlässiger Mittheilungen constatiren zu können, daß die chemische Großindustrie Deutschlands weit entfernt durch die

ungünstigen Resultate entmuthigt zu sein, mit Energie daran denkt, das Ammoniak-Sodaverfahren in modificirter Form einzuführen und daß der neue Proceß bald in verschiedenen Fabriken Deutschlands zur Ausführung kommen wird. Was den Chemismus des Ammoniak-Sodaprocesses betrifft, so wendet man in allen Fabriken, die nach dem neuen Verfahren arbeiten, zur Regeneration des Ammoniaks Aetzkalk an. Die Verwendung des gebrannten Magnesites an Stelle des Kalkes ist im Großen nirgends in Anwendung gekommen, da die in Aussicht gestellte Verarbeitung des abfallenden Chlormagnesiums auf Salzsäure und Magnesia sich als unausführbar erwiesen hat. Allerdings bleibt zur Vervollkommung des Ammoniak-Sodaprocesses noch die für die Rentabilität der Fabrik bedeutungsvolle Frage nach zweckmäßiger Verwendung des für sich werthlosen Chlorcalciums zu lösen.

In Anbetracht der großen Reinheit und Weiße der Ammoniaksoda wird sie in vielen Fällen in der Industrie bereits der Leblanc-Soda vorgezogen.

Herstellung von salpetrigsauren Alkalien. — Gegenüber den bisher gebräuchlichen Methoden zur Herstellung der salpetrigsauren Alkalien schlägt A. Etard [1]) (Comptes rendus, 1877 t. 84. p. 234) vor, ein Gemisch gleicher Moleküle von Sulfit und Nitrat in einem rothglühenden Tiegel zu erhitzen. Die Zersetzung geht rasch vor sich nach der Formel: $KNO_3 + K_2 SO_3 = K_2 SO_4 + KNO_2$. Aus der gepulverten Schmelze wird durch Alkohol leicht das reine salpetrigsaure Kalium ausgezogen.

Glas.

Ueber Preßhartglas hat kürzlich F. Siemens [2]) in der polytechnischen Gesellschaft in Berlin einen Vortrag gehalten. Nach Siemens ist das ursprüngliche französische Verfahren des Glashärtens (von de la Bastie) so wie alle übrigen, demselben nachgebildeten (siehe dies Jahrbuch Bd. XI. S. 348 u. B. XII. S. 313.) hauptsächlich mit dem Uebelstande behaftet, daß es erst den Glasartikel völlig hergestellt verlangt, ehe der Proceß

[1]) Dingl. pol. Journal 1877. B. 225. S. 213.
[2]) Deutsche Industriezeit. 1877. S. 102.

des Härtens daran vorgenommen werden kann. Behufs des Härtens wird der fertige Artikel in einem besonderen Ofen wieder bis zur Rothgluth angewärmt und in diesem Zustande einem besonders präparirten Kühlbade (erhitztem Fett u. s. w.) ausgesetzt. Dies hat nicht allein zur Folge, den Artikel sehr zu vertheuern, sondern ist auch die Hauptursache aller damit verbundenen Unvollkommenheiten. Erhitzt man nämlich einen Glasartikel bis zu der Temperatur, welche das Härteverfahren erfordert, so ist das Glas so weich, daß es fast unmöglich wird, den Artikel aus dem Ofen in das Bad zu bringen, ohne daß eine größere oder geringere Deformation desselben eintritt. Daher kommt es denn auch, daß so viele im Handel vorkommende Hartglasartikel, namentlich Tafeln, windschief sind. Einen andern, höchst unbequemen und viel Kosten verursachenden Umstand bildet die Eigenthümlichkeit des Kühlbades, welches durch seine Feuergefährlichkeit und den sich dabei entwickelnden penetranten Geruch eine unangenehme Zugabe bildet. Auch wird viel Fett oder Oel consumirt, indem dasselbe durch die Berührung mit dem glühenden Glasartikel einer allmäligen Zersetzung unterworfen wird, daher oft erneuert werden muß. Da außerdem jede Glaszusammensetzung eine andere Temperatur des Bades erfordert, und es sehr schwierig ist, die festgestellte Temperatur desselben auch während des Härtens genau zu erhalten, so erscheint es wohl einleuchtend, daß das Bad eine höchst schwache Seite des Härteverfahrens bleiben wird.

Siemens selbst hat sich seiner Zeit große Mühe gegeben, den de la Bastie'schen Härteprozeß zur praktischen Ausführung zu bringen, er überzeugte sich aber bald, daß ein anderer Weg eingeschlagen werden müsse, wenn ein wirklicher Nutzen aus der neuen Erfindung erwachsen solle. Abgesehen von der Kostspieligkeit des Verfahrens war es nicht möglich, manche Sachen, z. B. Glastafeln, in irgend einer brauchbaren Größe und Form darzustellen, und gehärtetes Tafelglas schien Siemens doch gerade der Artikel zu sein, der vor allen anderen entschieden praktische Verwendung finden würde und für den ein wirklicher Bedarf vorhanden ist; namentlich schien es nöthig, ein Verfahren zu finden, durch welches die Zerstörung der Form des Artikels ein für alle Mal vermieden werde. Bei der ferneren Verfolgung dieses Strebens kam Siemens auf den Gedanken, anstatt der

Bäder feste Körper, welche der Form des Glasartikels entsprechen, zum Kühlen zu verwenden. Schon die ersten Versuche, kleine Glastäfelchen zwischen Thonplatten zu härten, zeigten klar, daß dieser Weg zu einem wirklich praktischen Resultat führen könne, und die jetzt vorliegenden Ergebnisse haben die Richtigkeit dieser Annahme erwiesen.

Es liegen nun fast 1 1/2 Jahr zwischen den ersten oben erwähnten unvollkommenen Versuchen, Preßhartglas herzustellen, und den jetzt verhältnißmäßig erfolgreichen Resultaten, welche aber noch nicht einmal einen vorläufigen Abschluß erreicht haben, denn es stellen sich auch jetzt noch immer neue Vortheile und andere Gesichtspunkte heraus.

Das Preßhartglasverfahren ist nicht nur ein Glashärtungsverfahren, sondern auch wesentlich ein Glasfabricationsverfahren, indem es formgebend auftritt. Auch zur Bemusterung der Oberfläche des Glases findet es Verwendung, so daß unter Umständen die Härtung, Formgebung und Bemusterung in einer und derselben Operation ausgeführt wird. Die Eigenthümlichkeit der Manipulation bringt es mit sich, daß nicht alle Glasartikel hergestellt werden können, sondern nur solche, welche sich zwischen einfachen Formen drücken lassen, und dahin gehört vorzugsweise Tafelglas. Siemens hat daher seine bezügliche Fabrikanlage in Dresden vorläufig auf diesen einen Artikel beschränkt, behält sich aber allerdings vor, später auch auf die Herstellung anderer geeigneter Artikel, wie Teller, Trinkgläser, Schalen, Näpfe u. s. w. überzugehen.

Im Ganzen kann man wohl annehmen, daß beide Verfahren, das de la Bastie'sche und das Siemens'sche nicht mit einander concurriren, indem jedes seine besondere Anwendungssphäre findet. De la Bastie werden vorzugsweise Cylinder, Hohlglas und andere Artikel von complicirter Form zufallen, während Siemens die einfacheren Formen, namentlich Tafelglas ausschließlich, vorbehalten bleiben.

Die Haltbarkeit der gehärteten Tafeln gegen Stoß und Druck ist mindestens die zehnfache des gewöhnlichen Glases von gleicher Stärke. Die Anwendbarkeit desselben ist deshalb trotz des noch höhern Preises für viele Fälle gesichert. Was den Preis betrifft, so kann Siemens schon jetzt behaupten, daß derselbe im Allgemeinen nicht wesentlich höher als bei gewöhnlichem Glase

zu stehen kommen wird und in einigen Fällen, wie z. B. bei gemustertem und gebogenem Glase, sogar noch niedriger. Allerdings wird noch eine lange Zeit vergehen, ehe der Preis für Preßhartglas auf sein eigentliches Niveau herabgedrückt sein wird. Der vorläufige Preis, der auf das genaueste calculirt vorliegt, zeigt eine durchschnittliche Erhöhung von 50 Proc. gegen gewöhnliches Tafelglas, was in Anbetracht der mehr wie zehnfachen Haltbarkeit immerhin als billig zu bezeichnen ist. Dabei ist zu beachten, daß man das Preßhartglas dünner wählen kann. Man kann sich durch geeignete Versuche leicht überzeugen, daß Preßhartglas eine außerordentliche Widerstandsfähigkeit besitzt, welche die des nach anderen Härteverfahren erzeugten weit übertrifft. Der Bruch ist, wie man sich ebenfalls überzeugen kann, ein ganz verschiedener von dem des bisher bekannten Hartglases. Derselbe ist faserig, während das im Bade gehärtete Glas krystallinisch bricht. Es ist durchaus nicht schwierig, auch durch das Preßhartglasverfahren einen krystallinischen Bruch zu erzielen, jedoch besitzen solche Platten eine viel geringere Haltbarkeit, als Platten mit faserigem Bruch und haftet an Ersteren außerdem der sehr große Uebelstand, daß solche Platten häufig ganz von selbst zerspringen, eine Eigenthümlichkeit, die ja auch dem gewöhnlichen Hartglase vielfach nachgesagt wird. Hartglas mit krystallinischem Bruch läßt sich auch weder schleifen noch bohren, sondern es explodirt in Millionen Stücke, sowie die Oberfläche verletzt wird, was bei dem Preßhartglase trotz der viel größern Haltbarkeit nicht der Fall ist. Letzteres läßt sich zwar auf gewöhnliche Weise ebenfalls nicht schneiden, der Diamant greift es nicht an, dagegen läßt es sich schleifen, bohren, mattiren und ganz besonders gut poliren.

Siemens empfiehlt sein gehärtetes Tafelglas hauptsächlich für folgende Zwecke: Glasdächer für Fabriken, Eisenbahngebäude, Lichthöfe und Treibhäuser, Fensterscheiben, glatt, mattirt, bemustert, gemalt, gefärbt oder aus Milchglas, besonders für Geschäftsräume und in allen Fällen, wo die Scheiben häufig Stößen und allerlei Hantirungen ausgesetzt sind. Die Anwendung des gehärteten Tafelglases erstreckt sich auch auf solche Fälle, wo die Scheiben ungewöhnlichen Temperaturdifferenzen ausgesetzt sind, z. B. Darren, Ofenthüren und Fenster und für Beleuchtung.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß in Folge der Nicht-

schneidbarkeit die Manipulationen des Einsetzens von Preßhartglasscheiben in Fenster, Dächer u. s. w. eine von dem gewöhnlichen Verfahren verschiedene ist. Man wird daher anfänglich häufig Anständen seitens der Glaser, welche mit dem Einsetzen der Scheiben beauftragt sind, begegnen, weil dieselben im Allgemeinen nicht gern von ihrer gewöhnlichen Weise abweichen. Aus diesem Grunde engagirt Siemens in allen größeren Orten geeignete Kräfte, oder trifft sonstige Einrichtungen, diese Verglasungsarbeiten besorgen zu lassen.

Die Fabrikation von Alabaster-, Milch-, Bein-, Kryolith- und Opal-Glas.

Bei allen unter dem Namen „Alabaster-, Milch-, Bein-, Kryolith- und Opal-Glas“ in der Glasindustrie vorkommenden, mehr oder minder getrübten, undurchsichtigen, aber im durchgelassenen Lichte durchscheinenden Glasgattungen findet sich die Ursache dieser Trübungen entweder in den der Schmelze zugesetzten, zu keinem klaren Glase schmelzbaren Substanzen, oder in einer mehr oder minder vorgeschrittenen partiellen Entglasung der Schmelze, hervorgerufen durch verschiedene, die Entglasung bedingende Zusätze zum Schmelzgemenge, oder durch die speciell nöthige niedere Temperatur im Schmelzofen bei Ausarbeitung dieser Gläser. M. Hock[1]) theilt über die Herstellung solcher Gläser Folgendes mit.

Eines der wohl am längsten in der Praxis bekannten derartigen Gläser, ist das sogen. „Alabasterglas“, ein Glas, das bei richtiger Zusammensetzung bis auf sein starres Weiß dem natürlichen Alabaster ziemlich ähnelt und meist zur Fabrikation von Luxushohlwaaren Anwendung findet. Die Ursache der Trübung dieses Glases ist wohl in der durch den Reichthum an Kieselsäure, bei nahezu vollständiger Abwesenheit des Kalkes, bedingten Entglasung zu suchen, und ist daher auch die Zusammensetzung dieses Glases eine ziemlich einfache. Weißer eisenfreier Sand und Potasche sind die Hauptbestandtheile des zur Schmelzung nothwendigen Satzes, und hat man sein Hauptaugenmerk nur darauf zu richten, feine, hochgradige Potasche

---

[1]) Deutsche Industriezeitung 1877. S. 326 nach einer Mittheilung im „Sprechsaal.“

in Anwendung zu bringen, da die Gegenwart von Natronsalzen zur Bildung von klaren leichtflüssigen Gläsern Veranlassung giebt, welche gewöhnlich das Ausschüren oder Blankschmelzen des Alabasterglases zur Folge haben. Dieser Umstand schließt daher die Verwendung der meist sehr natronhaltigen Melasse-asche aus. Es kann auf diese Thatsache nicht genug Gewicht gelegt werden, da in den Fabriken die Ursache des Ausschürens meist allen anderen Umständen, nur nicht der Qualität der Potasche zugeschrieben wird. Die meisten Vorschriften zur Zusammensetzung des Gemenges für Alabasterglas enthalten auch „gebrannte Knochen," welche durch ihren phosphorsauren Kalk zur Trübung des Glases beitragen sollen; doch scheint die Wirkung derselben ziemlich prekär, da auch ohne dieselben ganz gutes Alabasterglas hergestellt werden kann, und das gleiche Quantum gebrannter Knochen, in kalkhaltigen Gläsern zur Anwendung gebracht, ohne allen Einfluß bleibt. Zusatz von Borax erhöht den Glanz und die Leichtflüssigkeit des Glases, ist aber auch nicht unbedingt nöthig.

Anwendung geringer Mengen gepulverten Talkes (Federweiß) ist in Folge der natürlichen Zusammensetzung (kieselsaure Magnesia) desselben und seiner Eigenschaft, kieselsäurereiche Glasflüsse zur leichteren Entglasung zu bringen, sehr zu empfehlen und sichert ein gutes Erzeugniß. Ein bewährter Satz für Alabasterglas ist folgender:

100 Gewichtstheile Sand,
40 „ Potasche (mindestens 95 Proc. kohlensaures Kali enthaltend,
5 „ Borax,
5 „ Federweiß.

Der Zusatz der Potasche ist aber veränderlich je nach der herrschenden Ofenhitze und kann bei sehr heißgehenden Regenerativ-Gasöfen selbst auf 30 Theile für 100 Theile Sand herabgemindert werden.

Befürchtet man bei sehr heißgehenden Oefen oder bei langer Schmelzzeit ein Ausschüren des Glases, so empfiehlt sich, jede lauter geschmolzene Fülle unter der Schmelzzeit auszuschöpfen, in kaltem Wasser zu schrecken und erst insgesammt in der Zeit des Lauterschürens der anderen in den Häfen befindlichen Gläser die vorher getrocknete Alabasterschmelze wieder einzulegen. Manchmal tritt die Entglasung eines hell-, aber nicht

ganz blankgeschürten Alabasters, der während der früheren Schmelzzeit ganz trübe war, sich aber erst beim Lauterschüren zum Durchgehen geneigt zeigte, erst beim Abgehenlassen und der hierbei eintretenden bedeutenden Abkühlung des Glases ein und liefert dann noch ein ganz vorzügliches Produkt, weshalb man bei der Schmelzung dieses Glases nicht sehr ängstlich zu sein braucht. Setzt man oben beschriebenem Gemenge färbende Metalloxyde zu, so erhält man, je nachdem das Glas blau Türkis, grün Chrysopras und unter sonstigen verschiedenen Bezeichnungen im Handel vorkommende Gläser.

Für Türkis nimmt man auf obiges Gemenge 750 Gr. Kupferoxyd oder auch 2 Kilogr. krystallisirten Kupfervitriol, welchen man vor dem Einbringen in das Gemenge seines Krystallwassers durch Erhitzen beraubt. Bei Anwendung von reinem Kupferoxyd empfiehlt sich, dem Gemenge 2 Gewichtstheile Kalisalpeter zuzufügen, um durch die oxydirende Wirkung desselben eine Reduction des Kupferoxydes zu verhüten, welche leicht eine Dunkelfärbung veranlassen kann.

Für Chrysopras nimmt man auf das Gemenge 500 Gr. gelbes Uranoxyd und, damit ein grünlicherer Stich erzielt wird, auch etwa 50 Gr. Kupferoxyd.

Selbstverständlich lassen sich durch Anwendung von Kobalt-, Chrom- und Manganoxyd auch andere Farbentöne erzielen und ist es besonders das Manganoxyd in Combination mit reinem unverbrennlichem Ceylon-Graphit, welche die Mittel geben, dem als Grundlage genommenen Alabasterglase eine schöne grauviolette Modefarbe zu ertheilen.

Setzt man dem Glassatze größere Quantitäten Knochenasche oder Zinnoxyd zu, so erhält man das sogenannte Milch- oder Beinglas, ein weißes, ganz trübes und zur Opalescenz geneigtes Glas, welches gegenwärtig, nachdem man geeignetere Gläser kennt, von der Anwendung zur Erzeugung von Beleuchtungsgegenständen ganz ausgeschlossen ist, da es die unangenehme Eigenschaft besitzt, die lichtspendende Flamme in blutrothen Umrissen durchscheinen zu lassen. Anstatt der Knochenasche hat man in neuerer Zeit an vielen Orten den gebrannten Baker-Guano in Folge seines höheren procentischen Phosphorsäuregehaltes mit Erfolg in Anwendung gebracht. Das Beinglas hat die Eigenschaft, sich meist erst bei starker Abkühlung oder bei wieder-

holter Erwärmung an der Glasmacherpfeife und nachheriger langsamer Abkühlung zu trüben. Empfehlenswerthe Gemengevorschriften sind:

a) 100 Theile Sand,
30 „ Knochenasche,
30 „ Potasche,
5 „ Borax,
5 „ Mennige.

b) 100 Theile Sand,
35 „ Potasche,
30 „ gebrannter Baker-Guano,
3 „ Kalisalpeter,
3 „ Zinnoxyd.

Diese Gläser wurden früher beinahe ausschließlich zur Erzeugung von Lampenkugeln, Schirmen und Beleuchtungsartikeln überhaupt verwendet. Der Nachtheil, den die Anwendung derselben mit sich bringt, ist, wie schon erwähnt, der, daß sie verhältnißmäßig wenig Licht und dieses nur unter Sichtbarkeit der Flamme in blutrothen Umrissen durchlassen.

Die moderne Glasindustrie hat uns nun vor einigen Jahren ein neues Material zur Erzeugung weißen undurchsichtigen Glases, den Kryolith, kennen gelehrt. Derselbe wurde zuerst in Nordamerika für die Zwecke der Glasfabrikation verwendet; heute wendet man denselben in der deutsch-böhmischen Glasindustrie allgemein zur Fabrikation und Nachahmung des aus Belgien und Frankreich kommenden Opalglases an, ohne jedoch dem damit erzeugten Glase alle jene Eigenschaften in derselben Vollkommenheit wieder zu geben, wie sie den französischen Fabrikaten eigenthümlich sind. Die Wirkung des Kryoliths beruht hauptsächlich auf seinem Thonerdegehalt, welcher im Glassatze, wenn in genügender Menge vorhanden, eine feinkörnige Entglasuug der Schmelze bei Abkühlung derselben bedingt.

Die Schmelzung und Verarbeitung eines solchen Kryolithglases hat aber viele Mißlichkeiten und Uebelstände im Gefolge, welche schon manchem Fabrikanten die Erzeugung desselben verleidet haben. Der Hauptnachtheil der Anwendung des Kryoliths zeigt sich in seinem Gehalte an Fluor, welches während der Schmelze eine flüchtige Verbindung zu Fluorsilicium eingeht.

Es ist deshalb die Erzeugung des Kryolithglases eine heikle Sache, indem ein zu großer Kryolithzusatz in das Glasgemenge, bei welchem die größere Menge der vorhandenen Thonerde durchgreifend mit ihrer entglasenden Wirkung zur Geltung kommt und so die Trübung verursacht, durch seinen allzugroßen Fluorgehalt zu nachtheilige Wirkungen für Hafen und Ofen hat, während eine zu geringe Menge Kryolith, besonders in heißgehenden Oefen, ein dem Blankschüren sehr zugeneigtes Glas liefert.

Weitere Uebelstände ergeben sich oft bei der Verarbeitung dieses Glases, indem selbiges oft in der Entglasung bei der durch die Arbeit nöthigen, mehrmaligen Erwärmung und Abkühlung der zu fertigenden Gegenstände soweit fortschreitet, daß die fertige Waare rauh oder krätzig wird, was dieselbe hinsichtlich der Verkäuflichkeit gewiß nicht empfiehlt. Manchmal, wenn der Glassatz bleioxydhaltig war, treten auf der Oberfläche der gefertigten Waare dunklere Flecken auf, welche oft gar nicht oder nur durch mehrmaliges, langwieriges Antempern der fertigen Waare im Kühlofen bis zum beginnenden Erweichen — eine Operation, welche auch mehr die Wahrscheinlichkeit des Mißlingens als des Gelingens für sich hat — zum Verschwinden zu bringen sind. Sehr selten eignet sich dieses Glas zur Dekoration mit Farben, indem unzersetzte Fluorverbindungen meist ein Ausschlagen der Farben im Feuerflusse bedingen. Gutes Kryolithglas erhält man aus einem Gemenge von folgender Zusammensetzung:

100 Theile Sand,
20 " Kryolith,
12 " Soda,
4 " Natronsalpeter,
2 " Zink- oder Bleioxyd.

Das Glas aus diesem Gemenge schmilzt in höchstens 10 bis 12 Stunden und ist daher, wenn in demselben Ofen gleichzeitig andere Gläser geschmolzen werden, dem entsprechend später einzulegen.

Allen Anforderungen, welche sich an ein undurchsichtiges, weißes Glas für die Zwecke der Erzeugung von Beleuchtungsartikeln stellen lassen, entspricht vollkommen das schon oben erwähnte belgische oder französische Opalglas. Dasselbe läßt selbst

bei geringer Dicke das Licht reichlich mit milchigem Scheine, ohne Sichtbarkeit der rothen Flammencontouren, durch und übt dadurch auf das Auge einen angenehmen, behaglichen Eindruck aus.

Die von Hock ausgeführte Analyse des Glases einer vorzüglichen belgischen Lampenkugel ergab in 100 Theilen:

Kieselsäure . .	63,7
Bleioxyd . . .	16,5
Eisenoxyd . . .	0,3
Thonerde . . .	16,8
Kali	2,3
	99,6

Hieraus ist ersichtlich, daß zur Trübung dieses Glases als ausschließliches Mittel die Thonerde verwendet wurde, und daß, um die nachtheiligen Wirkungen der bedeutenden, durch die große Thonerdemenge hervorgebrachten Entglasung hinsichtlich der Dauerhaftigkeit der aus solchem Glase gefertigten Gegenstände aufzuheben, der entsprechende Glassatz eine sehr weiche Zurichtung unter Zuhilfenahme eines ziemlichen Quantums Bleioxyds erhielt.

Hock hat auf Grundlage des Analysen-Ergebnisses die Zusammensetzung eines entsprechenden Glassatzes versucht und ist nach vielfältigen Versuchen zu dem Resultate gekommen, daß der natürliche Feldspath nach seiner chemischen Zusammensetzung das geeignetste Material als Kieselsäure und zugleich Thonerde lieferndes Material zur Grundlage eines der Analyse nahe kommenden Glassatzes sei. Seine Vorschrift für diesen Glassatz ist sehr einfach und lautet:

100 Theile eisenfreier, fein gepochter Feldspath,
22 „ eisen- und kupferfreie Mennige.

Dieses Glas schmilzt in sehr kurzer Zeit (ein Hafen von 100 Kilo Inhalt in 12 bis 14 Stunden) und bildet eine vollkommen homogene, leichtflüssige Masse, die sich leicht verarbeiten läßt und durch die ganze Dauer der Arbeit keiner Zersetzung unterworfen ist.

In heißgehenden Oefen kommt es manchmal vor, daß sich das Glas während des Lauterschürens vollkommen blank ausschürt; es hat dies aber nichts zu sagen, da es sich ausnahms-

los während des Abgehenlassens durch die eintretende Abkühlung wieder beschlägt und vollkommen weiß und undurchsichtig wird.

Die aus diesem Glase gearbeiteten Gegenstände kommen in ihren Eigenschaften den belgischen und französischen ganz gleich. Dem Glassatze zugefügte färbende Metalloxyde verleihen demselben in Folge seines hohen Bleigehaltes sehr reiche, satte Farbentöne, und machen es daher insbesondere zur Erzeugung von Luxuswaaren, wie Blumenvasen u. s. w. sehr geeignet. Setzt man zu dem Gemenge einige Kilogramm gepochte Goldrubin-Zapfen, so erhält man ein schönes, durch die Masse gleichmäßig gefärbtes, mattrosa Glas. Sehr geeignet ist auch die beim Alabasterglase bereits erwähnte Färbung mit Manganoxyd und gepulvertem Ceylon-Graphit, oder Kobaltoxyd und Ceylon-Graphit.

Ueber die Zusammensetzung eines isolirenden Glases theilt Primke[1]) Folgendes mit: Das Glas der Glocke eines aus Glasgow, für das physikalische Cabinet des Aachener Polytechnikums bezogenen Thomson'schen Quadrantenelektrometers, zeigte ein so hervorragendes Isolationsvermögen, daß es von Interesse erscheint, seine Zusammensetzung, zu deren Feststellung der Bruch der Glocke Veranlassung gab, mitzutheilen. Die Analyse ergab, daß dessen Zusammensetzung einem von Berthier untersuchten optischen Glase, dessen Bezugsquelle London war, bis auf den Natrongehalt des ersteren fast gleich kommt.

	Glockenglas	Berthier
SiO_2	58,450	59,2
K_2O	9,236	9,0
Na_2O	3,745	—
PbO	28,019	28,2
CaO	0,064	—
MgO	0,054	—
Fe_2O_3	0,474	0,4
MnO	—	1,0
	100,042	97,8

[1]) Dingl. pol. Journal 1877. B. 225. S. 174.

Sieht man von den Verunreinigungen ab, so ergeben sich folgende Gewichtsverhältnisse:

Si_2O . . .	58,77
K_2O . . .	9,28
Na_2O . . .	3,77
PbO . . .	28,18
	100,00

Hierdurch dürfte sich etwa folgende Vorschrift zur Anfertigung dieses Glases ableiten lassen:

Bergkrystall	10000
Mit Alkohol gereinigtes Kalihydrat .	1880
Reines Natronhydrat	830
Reine Mennige	4840
Arsenige Säure	18

Schlackenwolle wird neuerdings nach Kick[1]) auch von dem Erzherzog-Albrecht'schen Eisenwerk zu Trzinietz an der Kaschau-Oderberger Eisenbahn hergestellt und ab Trzinietz zu 5 M. pro Zollcentner geliefert (s. d. Jahrb., Bd. 12, S. 317 und Bd. 8, S. 336). Auch nach Kick leitet die Schlackenwolle die Wärme bedeutend schlechter als die Le Roy'sche Masse und stellt sich erstere bei Umhüllungen von Dampfcylindern wesentlich billiger als letztere.

Nach einer von der Verwaltung des genannten Werkes[2]) veröffentlichten Analyse besteht die Schlackenwolle aus:

Kieselsäure	40,8	
Thonerde	8,3	
Kalk	34,3	
Eisenoxydul . . .	0,6	
Manganoxydul . .	3,4	
Magnesia	9,0	
Schwefelcalcium . .	2,9	(entsprechend 1,3 Schwefel)
	99,3	

Natürlich variirt die Zusammensetzung der Schlacke und somit auch die der Schlackenwolle und können obige Zahlen nur als ein Beispiel gelten.

Nach mikroskopischen Messungen Riegler's beträgt der Durchmesser der Fäden zwischen 0,0004 und 0,0056 Mm., im

---

[1]) Deutsche Industrie-Ztg. 1877. S. 175. [2]) Ebendas. S. 358.

Durchschnitt 0,0008 Mm., daher die Schlackenwolle feiner ist, als alle animalischen und vegetabilischen Fasern.

In Bezug auf das Verhalten der Schlackenwolle gegen Kohlensäure wurden auf Trzinietz-Hütte folgende Beobachtungen gemacht: Wenn man einen langsamen Strom trockner oder feuchter Zimmerluft durch eine lange Schicht Schlackenwolle leitet, so ließ sich auch bei sehr langer Einwirkung in der austretenden Luft kein Schwefelwasserstoff nachweisen. Ein Strom von feuchter Kohlensäure bewirkt aber sehr bald das Auftreten nachweisbarer Mengen von Schwefelwasserstoff, und beim Ueberleiten eines 3 bis 4 Proc. Kohlensäure enthaltenden Luftstromes wurde nach längerer Einwirkung eine schwache, aber doch deutliche Reaction auf Schwefelwasserstoff wahrgenommen.

Silberspiegel. — Im vorigen Jahrg. dieses Jahrbuchs S. 319. berichteten wir von dem Verfahren des Pariser Ingenieurs Lenoir, nach welchem Silberspiegel von besserer Beschaffenheit als bisher dargestellt werden können. Dasselbe beruht darauf, daß das versilberte Glas mit einer Lösung von Quecksilbercyankalium übergossen wird, durch welche ein Theil des Silbers wieder gelöst, anderntheils aber ein sehr weises und festhaftendes Silberamalgam gebildet wird. Nach der im Bayr. Ind. und Gewbl. veröffentlichten bayerischen Patentbeschreibung [1]) ist hierzu noch folgendes nachzutragen. — Die Glastafel wird mit Silber überzogen nach einer der bekannten Methoden; ist dies geschehen, so wird die Oberfläche durch Uebergießen mit Wasser von allem Satz befreit. Auf die versilberte Fläche gießt man eine Lösung eines Quecksilbersalzes, wozu mehrere derselben mit Erfolg zu verwenden sind.

Am besten eignet sich aber folgende:

Quecksilbercyanid 16 Theile, Cyankalium (wie es im Handel vorkommmt) 5 Thle. und Wasser 100 Thle. Diese Lösung wird filtrit und noch mit ungefähr ihrem 10fachen Volumen Wasser verdünnt. Sobald dieselbe auf die versilberte Fläche gegossen wird, wird letztere weiß und amalgamirt und nimmt die Spiegelfläche am Glas vollständig den Glanz der amalgamirten Stanniolspiegel an. Die Farbe verbessert sich mit der Zeit, da die Silberhaut immer besser von dem Quecksilber durchdrungen

[1]) Dentsche Industriezeitung 1877. S. 18.

wird. Die Lösung soll nicht länger als 2 bis 3 Secunden auf dem Glase verbleiben und muß dann abgegossen werden, da im andern Fall der Quecksilberniederschlag zu groß sein und den Glanz beeinträchtigen könnte. Nachdem die Lösung entfernt ist, wird mit kaltem Wasser gut gewaschen und die Glasplatte in verticale Lage gebracht zum Abtropfen und Trocknen, worauf sie dann auf der Rückseite wie gewöhnlich lackirt und gemalt werden kann.

Kalk.

Das Kalkbrennen ist eine so einfache und von Alters her geübte Operation, daß man wohl glauben sollte, die Vortheile, welche bei derselben wahrzunehmen sind, müßten im Laufe der Zeit vollständig erkannt, und die Anlagen und Manipulationen auf den Grad der Vollkommenheit gebracht sein, dessen sie überhaupt fähig sind. Gleichwohl berichtet fast jeder Jahrgang der technischen Zeitschriften über eine neue Kalkofenconstruction, und überblickt man einen längeren Zeitraum, so läßt sich nicht verkennen, daß das stete Streben nach Vervollkommnung nicht ohne Erfolg geblieben ist und nicht unwesentliche Fortschritte zu verzeichnen sind.

Da beim Kalkbrennen auf die Qualität des zu brennenden Kalksteins Rücksicht zu nehmen ist, da man ferner in verschiedenen Gegenden auf die Benutzung verschiedenen Brennmaterials angewiesen ist, da weiter je nach der Verwendung, welche der Kalk finden soll (zu chemischen Zwecken, zur Mörtelbereitung, zur Düngung der Felder ꝛc.) verschiedene Ansprüche bezüglich der Qualität desselben erhoben werden, da endlich die Nachfrage nach Kalk an verschiedenen Orten sehr erheblich differirt, und somit das Kalkbrennen hier in geringem Umfange, dort in sehr großem Maßstabe betrieben wird, so kann es nicht befremden, daß man je nach den gerade vorliegenden Umständen den verschiedensten Ofenconstructionen den Vorzug giebt.

Bekanntlich unterscheidet man unter den Kalköfen zunächst die auf ununterbrochenen (continuirlichen) Betrieb berechneten von den einen unterbrochenen Betrieb voraussetzenden Oefen. Während man bei dem periodischen Betrieb nach beendigtem Brande den mit frisch gebranntem Kalke gefüllten Ofen ganz oder theilweise erkalten läßt, dann entleert, um ihn behufs der

Ausführung eines ferneren Brandes aufs Neue mit Kalkstein zu beschicken, setzt der continuirliche Betrieb einen Ofen voraus, welcher gestattet, aus einer im unteren Theile des Ofens befindlichen Oeffnung in regelmäßigen Zeitabschnitten gebrannten Kalk herauszuziehen und durch eine obere Oeffnung Kalkstein nachzufüllen, wobei der Brand im Innern des Ofens continuirlich fortschreitet. Da in beiden Arten von Oefen der zu brennende Kalkstein entweder der Einwirkung einer von separat angelegter Feuerstätte ausgehenden großen Flamme ausgesetzt, oder in abwechselnden Schichten mit einem Brennmaterial eingetragen werden kann, welches mit kleiner Flamme brennt, beziehentlich nur glüht und durch die entwickelte Gluth den mit dem Brennmaterial in unmittelbarer Berührung stehendem Kalkstein gar brennt: so kann man folgende vier Arten von Oefen unterscheiden:

1) Oefen zu periodischem Betrieb mit großer Flamme
2) Oefen zu periodischem Betrieb mit kleiner Flamme
3) Oefen zu continuirlichem Betrieb mit kleiner Flamme
4) Oefen zu continuirlichem Betrieb mit großer Flamme.

Die periodisch arbeitenden Oefen gestatten, zwischen zwei aufeinanderfolgenden Bränden beliebige Zeit vergehen zu lassen und sind daher hauptsächlich in Anwendung, wo die Nachfrage nach Kalk eine geringe oder ungleichmäßige ist. Da indessen die zwischen zwei aufeinander folgenden Bränden stattfindende Abkühlung des Ofens Wärmeverluste herbeiführt und überdies Zeit erfordert, während welcher der Ofen unthätig ist, so ist klar, daß ein solcher Ofen weder in Bezug auf Brennmaterialverbrauch noch bezüglich seiner Productionsfähigkeit sich besonders günstig erweisen kann; in der That sind in letzteren beiden Beziehungen die allerdings einen regelmäßigen Absatz voraussetzenden, continuirlich arbeitenden Oefen entschieden als vortheilhafter zu bezeichnen.

In Oefen mit großer Flamme kommt der Kalkstein, wie auch der gebrannte Kalk eben nur mit der Flamme in Berührung, während sich in den Oefen mit kleiner Flamme der Kalkstein mit dem Brennmaterial und überdies der gebrannte Kalk mit der Brennmaterialasche in unmittelbarem Contact befindet. Zwar läßt sich letztere zum größten Theil aus dem gebrannten Kalk entfernen, indem man diesen über Roste zieht, durch welche

der mit Asche gemischte Kalkstaub (Kalkasche) hindurch fällt, doch bleibt die Brennmaterialasche auch vielfach dem gebrannten Kalk beigemengt und bewirkt so eine Qualitätsverminderung des letzteren, die namentlich dann einen erheblichen Grad erreicht, wenn die Asche mit einzelnen Kalkstücken zusammengeschmolzen ist und zur sogenannten Schmelzbildung Veranlassung gegeben hat. Daher liefern die Oefen mit großer Flamme im Allgemeinen einen Kalk von besserer Qualität als die Ofen mit kleiner Flamme.

Die allbekannten und weit verbreiteten, sogenannten Trichter- oder Kesselöfen gehören zu den continuirlich mit kleiner Flamme arbeitenden, und unter den continuirlich mit großer Flamme arbeitenden erfreut sich der sogenannte Rüdersdorfer einer besonderen Beliebtheit und Verbreitung. Bezüglich fernerer Eigenthümlichkeiten der verschiedenen Ofengattungen möge auf den vom Verfasser dieses Referats kürzlich abgefaßten Artikel „Calciumoxyd-Bereitung, Kalkbrennen" im Technischen Wörterbuch von Karmarsch und Heeren, umgearbeitet von Kick und Gintl, verwiesen sein und weitere Details über den Kalkwerkbetrieb sind in der Schrift „Der Kalkwerkbetrieb Sachsens von Wunder, Herbig und Eulitz", im Verlag von W. Engelmann in Leipzig zu finden. Hier mögen nur noch einige Mittheilungen über neuere Fortschritte im Kalkbetriebe folgen.

Vor mehreren Jahre wurde die Technik durch einen von Hoffmann und Licht construirten Ofen bereichert, der unter dem Namen „Ringofen" zwar hauptsächlich als Ziegelofen eine rasche Verbreitung fand, aber auch zum Brennen von Kalk und Cement vielfach mit Vortheil in Anwendung gebracht worden ist. Derselbe kann angesehen werden als ein System von mehreren, gewöhnlich 12, periodisch arbeitenden Oefen, die jedoch so aneinander gereiht sind, daß sie einen Ring bilden. Da indessen die Scheidewände, welche die einzelnen Oefen von einander trennen, beweglich sind, so stellt das ganze Ofensystem einen einzigen in sich zurückkehrenden Ofenkanal dar, der aus mehreren, gewöhnlich 12 Abtheilungen zusammengesetzt ist. Einer der wesentlichen Vortheile, welche ein solches Ofensystem gewährt, besteht nun darin, daß die Feuerluft aus einer im Brande befindlichen Ofenabtheilung nicht direct in's Freie gelangt, sondern eine Anzahl bereits mit Kalkstein beschickter Ofenabtheilungen

durchlaufen muß, ehe sie durch den im Centrum des Ofensystems stehenden Schornstein entweicht. Dabei wird natürlich der größte Theil der ihr anhaftenden Wärme zum Austrocknen und Vorwärmen der demnächst zu brennenden Kalksteine nutzbar gemacht. Andererseits muß die zur Unterhaltung der Verbrennung erforderliche Luft, bevor sie in die im Brande befindliche Abtheilung eintritt, eine Anzahl anderer Ofenabtheilungen durchlaufen, die mit unmittelbar zuvor gebranntem, also noch heißem Kalk angefüllt sind. Die Wärme des letzteren geht also nicht verloren, sondern wird zum Vorwärmen der Luft verwendet. Ist der Kalk einer Ofenabtheilung gar gebrannt, so wird der Brand in der nächstfolgenden, bereits mit stark erhitzten Steinen angefüllten Abtheilung unter Zuführung stark erhitzter Luft eingeleitet, und so schreitet der Brand von einer Abtheilung zur andern stetig fort. Wenngleich also hier das Brennen in jeder Ofenabtheilung nach Art des periodischen Betriebes geleitet wird, so sind doch die Wärmeverluste, die sonst mit dem periodischen Betriebe verbunden zu sein pflegen, hier dadurch vermieden, daß eine Anzahl periodisch arbeitender Oefen in sinnreicher Weise zu einem continuirlich arbeitenden Ofensystem verbunden ist. Der Hoffmann-Licht'sche Ofen gewährt daher beträchtliche Brennmaterialersparnisse.

E. F. Dürre in Aachen bezeichnet in seinem Studien [1]) über die Ausnützung der Wärme in den Oefen der Hüttenwerke den Hoffmann'schen Ringofen als einen der methodischsten Heizapparate, und giebt zur Beurtheilung des Effects desselben an, daß er pro 100 Kilo zu brennenden Kalkes etwa 6 bis 7 Kilo Kleinkohle erfordere, so daß pro 1 Kilo Kalkstein etwa 0,06 Kilo reine Kohle verbrannt werden, welche $8080 \times 0,06 = 485$ Calorien entwickeln. Da nun nach Favre und Silbermann 373,5 Calorien zum Vertreiben der Kohlensäure erforderlich sind, so erzielt man nach Dürre im Hoffmann'schen Ringofen beim Kalkbrennen $373,50 \times 100 : 485 = 77$ Proc. Nutzeffect. — Beim Ziegelbrennen verbraucht man 4 Proc. oder 0,035 Kilo reine Kohlensubstanz pro 1 Kilo gebrannter Steine, also $8080 \times 0,035 = 283$ Calorien; die benöthigte Wärme wird von Gruner auf die Entfernung von 30 Proc. Wasser bezogen und beträgt

[1]) Dingl. pol. Journ. 1876. Bd. 220. S. 527.

0,30 × 637 = 191 Calorien. Der Effect ist daher 191 × 100 : 283 = 70 Procent.

Wenn man einerseits bei der Construction neuer Kalköfen hauptsächlich die Vermeidung von Wärmeverlusten und somit Ersparniß an Brennmaterial im Auge hatte, so war andererseits auch darauf Bedacht zu nehmen, geringwerthige Brennmaterialen zum Kalkbrennen verwendbar zu machen. Da letztere im Allgemeinen viel Asche hinterlassen und diese, wie oben erwähnt wurde, besonders in den Oefen mit kleiner Flamme (in denen abwechselnde Schichten von Kalkstein und Brennmaterial eingetragen werden) aber selbst auch in den Oefen mit großer Flamme (infolge der Bildung von Flugasche) nachtheilig werden kann, so hat man sich schon seit einer Reihe von Jahren bemüht, das Princip der Gasheizung auch auf die Kalköfen anzuwenden, und zwar mit entschieden günstigem Erfolge. Die geringwerthigen Brennmaterialien werden in seitlich der Kalköfen anzulegenden besonderen Apparaten, den sogenannten Generatoren vergast und das hier erzeugte brennbare Gas wird innerhalb des Kalkofens zur Verbrennuug gebracht. Die Gasfeuerung hat, wie für eine ganze Reihe von Industriezweigen, so auch namentlich für die keramischen Gewerbe in letzter Zeit sehr an Bedeutung gewonnen. Zur weiteren Orientirung hierüber verweisen wir auf eine kürzlich erschienene Schrift von H. Stegmann „die Bedeutung der Gasfeuerung und der Gasöfen für das Brennen von Porzellan, Thonwaaren, Ziegelfabrikaten=Cement, Kalk sowie für das Schmelzen des Glases“ (mit 58 Holzschnitten, Berlin. 1877. J. Springer.) desgleichen auf das Ramdohr'sche Werk „Die Gasfeuerung“, und auf Dr. Carl Bischof's Werk: „Die feuerfesten Thone“ (Leipzig, 1876).

Eine ansprechende Anwendung bezieh. Ausbildung des Princips der Gasfeuerung rührt von L. Nehse, Ingenieur in Dresden, her, welcher seine Construction sowohl in der Glasals auch in der Thonwaarenfabrikation, beim Brennen von Kalk, Dinassteinen u. s. w. mit gutem Erfolge eingeführt hat. In Oesterreich ist der Ofen von Nehse seit d. J. 1870 patentirt. Ramdohr [1]) theilt über den Nehse'schen Ofen Folgendes mit:

[1]) Dingl. polyt. Journal 1876. Bd. 220. S. 427.

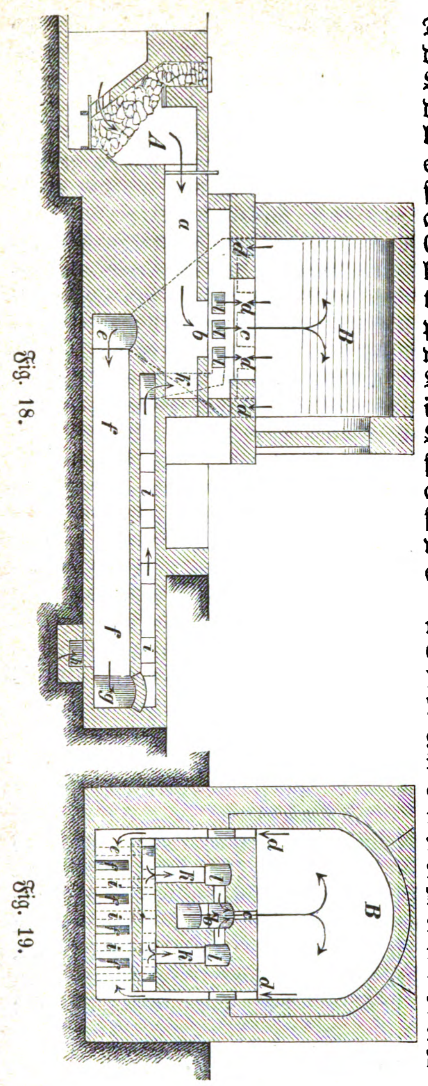


Fig. 18.

Fig. 19.

Der Schwerpunkt in der Construction des Ofens liegt darin, daß die abziehenden Verbrennungsprodukte in ebenso einfacher, als sicherer und besonders ausgiebiger Weise zur Erhitzung der den Verbrennungsproceß unterhaltenden atmosphärischen Luft benutzt werden. Zu diesem Behufe passiren sie auf ihrem Wege von dem Ofen bis zum Schornstein eine Reihe von aus Chamotte hergestellten Kanälen, um welche herum die von außen her eintretende atmosphärische Luft nach dem Principe der Gegenströmung circulirt, so daß — ähnlich wie bei den Regenerativöfen — die überschüssige Wärme der abziehenden Verbrennungsproducte immer wieder nutzbar gemacht wird. Es ist bekannt, daß der Verbrennungsproceß in allen Fällen um so vollkommener, je höher die Temperatur der zugeführten atmosphärischen Luft, und daß speciell bei der

Gasfeuerung ein guter Erfolg ganz besonders von diesem Punkte abhängig ist. Ingenieur Nehse giebt nun an, daß bei seiner Construction die Verbrennungsprodukte vor dem Eintritt in den Schornstein bis auf 200 bis 300° abgekühlt werden, während die zur Unterhaltung der Verbrennung dienende Luft auf 800 bis 1000° vorgewärmt auf den Gasstrom trifft.

Die Figuren 18 u. 19 zeigen einen Nehse'schen Gasofen zum Brennen von Thonwaaren, Kalk u. s. w. Der mit Plan- und Treppenrost ausgestattete Generator A weicht im Wesentlichen von den gewöhnlichen Generatoren nicht ab. Er liegt gewöhnlich ganz nahe bei dem Brennofen, kann indeß auch, wenn Oertlichkeit oder sonstige Verhältnisse es verlangen, durch einen längern Gascanal mit letzterm in Verbindung stehen. Das im Generator erzeugte Gas gelangt durch den mit einem Schieber oder Ventil versehenen Kanal a und die Oeffnungen b und c in den eigentlichen Ofenraum B. Aus diesem treten die Verbrennungsprodukte durch die Oeffnungen d in einen Kanal e und werden von hier aus in einer Anzahl von Kanälen f dem in den Schornstein mündenden Fuchs g zugeführt. Die zur Verbrennung des Gases im Ofenraum erforderliche atmosphärische Luft tritt durch eine regulirbare Oeffnung bei h ein, circulirt zwischen den Kanälen f, erhitzt sich auf diesem Wege stark und trifft durch die Kanäle k und die Oeffnungen l, l unterhalb der Oeffnung c mit den aus dem Generator kommenden Gasen zusammen, so daß durch c stets eine vollkommen entwickelte Flamme in den Ofenraum gelangt.

In Folge dieser einfachen Disposition ist es möglich, einen constanten Flammenstrom zu unterhalten. Die Intensität des Feuers kann durch Regulirung des Luftzutrittes bei h und des Gaszutrittes in a beliebig ebenso verändert werden, wie die Eigenschaften der Flamme selbst, welcher letztern man sowohl eine oxydirende als eine reducirende Wirkung ertheilen kann.

Auch Schachtöfen sind mit Gasfeuerung versehen worden, unter Anderm von Fahnejelm [1]) welcher einen Ofen beschreibt, der dem Rüdersdorfer Ofen ähnlich ist, sich jedoch von diesem dadurch unterscheidet, daß der Ofenschacht sich von der Gicht aus nicht blos bis zum Niveau der Heizkanäle, sondern abwärts bis

[1]) Dingl. pol. Journ. 1876. Bd. 222. S. 151.

zur Sohle des Ofens stetig erweitert. Um den größten Nutzeffect von dem Brennmaterial zu bekommen, ersetzt Fahnejelm die gewöhnlichen Feuerherde durch eine Art von Generatoren. Die hier gebildeten Gase werden durch zwei Canäle von jedem Generator in den Ofen geleitet und verbrennen hier zwischen dem Kalkstein gemischt mit der von unten kommenden Luft, welche durch die gebrannte Masse passirt und bis zur Glühhitze vorgewärmt worden ist. Den Luftzutritt kann man durch Schraubenventile reguliren. Bei den größeren Oefen legt Fahnejelm vier bis sechs Feuerplätze mit acht bis zwölf Feuercanälchen an, wodurch das Feuer soweit wie möglich vertheilt, und verhindert wird, daß sich, wie dies bisweilen im Rüdersdorfer Ofen geschieht, sogenannte todte Ecken bilden, in denen die Kalksteine nur unvollkommen gebrannt werden. Um die Oefen vor dem Einfluß des Windes zu schützen, werden sie mit einem 7 bis 9 M. hohen Schornstein versehen, wodurch auch der Zug bedeutend verstärkt wird. Fahnejelm hat mehrere Oefen seiner Construction in Schweden angelegt und behauptet gegenüber den Rüdersdorfer Oefen eine Brennmaterialersparniß im Betrage von über 50 Proc. erzielt zu haben. In Stockholm sind nach Fahnejelm's System Oefen angelegt, die nur mit Sägemehl gefeuert werden.

Steinmann[1]), Civilingenieur in Dresden, macht darauf aufmerksam, daß sich bei Schachtöfen die Gasflamme ganz vorzugsweise in vertikaler Richtung entwickelt, so daß man sie leicht auf eine Länge von 9 bis 10 M. ziehen, weniger aber in die Breite ausdehnen kann. Er fand bei seinen hierauf bezüglichen Untersuchungen für Schachtöfen von kreisrundem Querschnitt das Maß von 1,57 M. als den größten zulässigen Durchmesser. Solche Kalköfen entsprechen einer maximalen Ausbeute von 100 Ctr. Kalk in 24 Stunden. Der Wunsch auch Oefen von großer Leistungsfähigkeit unter Beibehaltung der Gasfeuerung herzustellen, führte ihn zur Construction eines Schachtofens mit ringförmigem Querschnitt, den er „Basteiofen" nennt. Der ringförmige Ofenraum hat seine größte Weite in etwa 1/4 der Höhe, da wo die brennbaren Gase eintreten und verengt sich von da sowohl nach oben wie nach unten. Die Luft tritt von

---

[1]) Dingl. pol. Journ. 1876. Bd. 220. S. 151.

der Sohle des Ofens ein und wird vorgewärmt, indem sie durch den noch heißen, gebrannten Kalk hindurchziehen muß, welcher sich in dem nach unten sich verengernden Theile des Ofenschachtes befindet. Der Ofen, welcher a. a. O. näher beschrieben und abgebildet ist, soll eine tägliche Produktion von 1500 Ctr. Aetz-Kalk zulassen und soll übrigens auch als Röstofen für Eisenhüttenwerke sehr gut dienen können. In Pirna bei Dresden wurde er als Röstofen für Magneteisenstein mit gutem Erfolge verwendet.

Ganz besonders rasch fanden die mit Gasfeuerung versehenen Kalköfen Eingang in den Zuckerfabriken, wo man nicht nur den gebrannten Kalk zur Läuterung des Zuckersaftes, sondern auch die beim Kalkbrennen entweichende Kohlensäure zum Entkalken des Saftes benutzt. Die zur Herstellung größerer Mengen von Kohlensäure verwendeten Kalköfen älterer Construction leiden nämlich nach Ramdohr[1]) an dem Uebelstande, daß zur Verbrennung des Brennmaterials eine weit größere Menge von atmosphärischer Luft zugeführt werden muß, als theoretisch erforderlich ist. Infolge dessen ist die entweichende Kohlensäure durch erhebliche Mengen atmosphärischer Luft verdünnt. Ein Ueberschuß an Sauerstoff ist aber den Zuckersäften nachtheilig. Dieser Uebelstand ist nur durch Anwendung von Gasfeuerung zu vermeiden, weil diese gestattet, mit dem denkbar kleinsten Ueberschuß an atmosphärischer Luft eine vollständige Verbrennung des im Brennmaterial enthaltenen Kohlenstoffs zu Kohlensäure zu erreichen. Ramdohr macht die Zuckerfabrikanten ganz besonders auf einen von Ponsard zur Darstellung von Kohlensäure construirten, mit Gasfeuerung versehenen Kalkofen aufmerksam, der für Frankreich patentirt wurde. Derselbe ist a. a. O. abgebildet und näher beschrieben. Als besondere Eigenthümlichkeit ist hervorzuheben, daß den Generatorgasen behufs ihrer Verbrennung stark erhitzte Luft zugeführt wird und die Erwärmung der letzteren mit der Abkühlung des erzeugten Kohlensäuregases vereinigt worden ist. Ponsard glaubt in seinem Ofen mittelst 1 Kilo Kohlenstoff 11 Kilo Calciumcarbonat zersetzen zu können und fand in den aus dem Ofen abziehenden Gasen im Durchschnitt nur 2 Proc. Sauerstoff.

---

[1]) Dingl. pol. Journ. 1877. Bd. 222. S. 72.

Den Kohlensäuregehalt derselben schätzt er auf 34 Proc., während die Oefen alter Construction nur ein Gas mit 16 bis 24 Proc. Kohlensäure lieferten.

Schließlich sei hier noch Bock's Canalofen für Ziegel, Thonwaaren, Cement, Kalk und Gyps kurz erwähnt, von welchem F. Fischer[1]) eine mit Abbildung versehene Beschreibung liefert. Dieser Ofen besteht aus einem langen, horizontalen Canal von 1 M. Breite und 1,3 M. Höhe. Die zu brennenden Ziegel, Kalksteine u. s. w. werden auf eisernen Rollwagen, die in einem Schienengleise gehen, durch den Canal hindurch geführt und auf diesem Wege gebrannt. Der eigentliche Heizraum liegt etwa in der Mitte des Canals. Die zur Unterhaltung der Verbrennung dienende Luft und ebenso die Verbrennungsgase durchlaufen den Canal in einer der Bewegung der Wagen entgegengesetzten Richtung, sodaß erstere den gebrannten Kalk u. s. w. abkühlt und sich an diesem erwärmt, während die letzteren ihre Wärme an den ihr begegnenden zu brennenden Kalkstein abgeben. Als Brennmaterial können Generatorgase oder Steinkohlengruß dienen und wird letzterer durch schlitzförmige Heizlöcher, die sich in der Mitte des Canals im Deckgewölbe desselben befinden, eingestreut. Ein solcher Ofen ist in Braunschweig seit längerer Zeit im Betriebe und soll derselbe unter Umständen selbst gegenüber dem so vortrefflichen Hoffmann'schen Ringofen eine Brennmaterialersparniß gewähren, da das Feuer im Canalofen immer auf einer und derselben Stelle unterhalten wird und die erhitzten Wände nicht, wie bei dem Ringofen, periodisch wieder abgekühlt werden. Da durch stets wechselndes Erhitzen und Abkühlen das Mauerwerk leidet, so wird voraussichtlich der Canalofen weniger rasch abgenutzt als andere. Daß die eisernen Wagen durch die Hitze leiden und bald zu Reparaturen führen werden, was man wohl befürchten möchte, soll sich durch die bisherigen Erfahrungen nicht bestätigt haben. Als fernere Vorzüge des Bock'schen Canalofens würden geringe Herstellungskosten, sowie bequemes und billiges Einsetzen und Ausbringen des Materials anzuführen sein.

Schwefligsaurer Kalk findet zufolge einer Angabe von R. Biedermann[2]) in der Bierbrauerei öfters Verwendung,

[1]) Dingl. pol. Journ. 1875. Bd. 216. S. 200.
[2]) Amtl. Ber. der Wiener Weltausst. Bd. III. S. 543.

um Biere, die trotz rationellen Betriebes leicht dem Sauerwerden unterworfen sind, haltbar zu machen. Das Präparat wird von mehreren Fabriken unter dem Namen doppelschwefligsaurer Kalk als eine stark saure, nach schwefliger Säure riechende Flüssigkeit von 1,07 spec. Gew. in den Handel gebracht. Es wird in der Weise dargestellt, daß schweflige Säure in Wasser, welches kohlensauren Kalk in Suspension enthält, eingeleitet wird, bis Lösung eingetreten ist. Bei der Verwendung giebt man dem Biere etwa $^1/_{100}$ seines Volums an jener Lösung zu, und zwar schüttet man die letztere in das Lagerfaß, nachdem man dasselbe etwa bis zur Hälfte eingeschlaucht hat. Der schwefligsaure Kalk kann hierbei nicht nur als Präservativ, sondern auch in dem Falle angewendet werden, wenn eine Würze eben sauer zu werden anfängt. Wenn auch die schon gebildete Säure dadurch nicht weggeschafft wird, so kann doch ein weiteres Fortschreiten der Säurebildung verhindert werden.

Schwefligsaurer Kalk ist ferner bei der Darstellung von Holzcellulose in Anwendung gebracht worden. Nach dem Verfahren, welches Dr. Mitscherlich [1]) in England patentirt erhielt, wird das kleingeschnittene Holz in einem kupfernen oder in einem mit Kupfer oder Zinn ausgefütterten eisernen Kessel, der im Stande ist einen Druck von 3 Atmosphären zu ertragen, mit einer wässrigen Lösung von schwefligsaurem Kalk, welcher etwas Gyps und nachher Salzsäure zugesetzt werden, einige Stunden lang auf 110° erhitzt. Nach der Kochung wird das so vorbereitete Holz zwischen Walzen zerquetscht und wie üblich zu Papierbrei verarbeitet.

Unterschwefligsaurer Kalk wird zur Extraction von Silber aus Erzen verwendet. D. W. Brunton [2]) macht über die Ausführung dieser zuerst von Kiß auf den Stewart-Schmelzwerken in George-town (Col., Nordamerika) angewendete Methode nähere Mittheilungen. Zufolge derselben muß der Silbergehalt der Erze zunächst in Chlorsilber übergeführt werden, was durch eine chlorürende Röstung (Erhitzen unter Zusatz von Kochsalz) und Behandlung mit der unter dem Namen Hunt- und Douglas-Flüssigkeit bekannten Lösung von Chlornatrium und Eisen-

---

[1]) Dingl. pol. Journ. 1876. Bd. 220. S. 564.
[2]) Dingl. pol. Journ. 1876. Bd. 222. S. 177.

chlorür bewerkstelligt werden kann. Das so vorbereitete Erz wird in großen, mit Rührwerk versehenen Fässern, deren jedes etwa zwei Tonnen Erz enthält, mit der Lösung von unterschwefligsaurem Kalk übergossen, und letzterer durch Dampf auf 38° C. erwärmt, wobei das Rührwerk etwa 4 Stunden lang in Thätigkeit erhalten wird. Nach erfolgter Klärung wird die klare Silberlösung abgezapft und in große Niederschlagsgefäße geleitet. Der beim Lösen des Chlorsilbers stattfindende Vorgang entspricht folgender Gleichung:

$$2AgCl + 3CaS_2O_3 = Ag_2Ca_2S_6O_9 + CaCl_2.$$

In den Niederschlagsgefäßen wird das Silber aus der Lösung als Schwefelsilber durch Schwefelcalcium gefällt. Der Vorgang ist folgender:

$$Ag_2Ca_2S_6O_9 + CaS = Ag_2S + CaS_2O_3.$$

Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, wird die über dem Schwefelsilber stehende klare Flüssigkeit, welche neben unterschwefligsaurem Kalk noch das im Ueberschuß zugesetzte Schwefelcalcium enthält, abgehoben und in sogenannten Regeneratorgefäßen mit schwefliger Säure behandelt, wodurch alles Schwefelcalcium unter Abscheidung von Schwefel in unterschwefligsauren Kalk verwandelt wird:

$$2CaS + 3SO_2 = 2CaS_2O_3 + S.$$

Die so regenerirte Lösung von unterschwefligsaurem Kalk kann sofort bei einer neuen Operation wieder Verwendung finden. Das gefällte Schwefelsilber wird, nachdem es mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet ist, bei niedriger Temperatur in einem kleinen Flammenofen geröstet bis aller Schwefel ausgetrieben ist. Hiernach wird die Temperatur, wenn nöthig, unter Zusatz von Flußmitteln so weit erhöht, daß die ganze Masse in Fluß geräth, worauf die Schlacke abgezogen und das reine Metall in Formen abgeschöpft wird.

Die Gewinnung des im Gyps enthaltenen Schwefels glaubt O. Schott[1]) dadurch bewerkstelligen zu können, daß er durch Zusammenschmelzen eines Gemenges von Gyps, Natriumsulfat, Kieselsäure und Kohle unter Verwerthung der entweichenden schwefligen Säure ein „Rohglas“ herstellt,

---

[1]) Dingl. pol. Journ. 1876. Bd. 221. S. 142.

welches als Rohmaterial für die Glasindustrie dienen und in jeder Glashütte durch Zusatz von Sand, Soda oder Kalk in Glas von jeder gewünschten Zusammensetzung umgewandelt werden kann. Wie Schott schon früher (s dies. Jahrb. Bd. 11. S. 345) nachgewiesen hat, verläuft die Einwirkung von Kieselsäure auf Natronsulfat und Kohle beim Glasschmelzen nach folgender Gleichung:

$$2Na_2SO_4 + C + 2SiO_2 = Na_2SiO_3 + 2SO_2 + CO_2$$

und hat bereits v. Wagner (s. dies. Jahrb. Bd. 11. S. 344) empfohlen, aus dem Natronsulfat unter Verwerthung der sich entwickelnden schwefligen Säure ein Natronsilikat zu erschmelzen. Nach Schott würden indessen beim Schmelzen des Natronsilikats die Gefäße beziehentlich Oefen derartig angegriffen werden, daß die Reparaturkosten nebst dem Aufwand für Brennmaterial und Arbeitslöhne den Werth der schwefligen Säure überwiegen würden. Durch die Zuhilfenahme des Gypses wird zugleich die Bildung von kieselsaurem Calcium veranlaßt und soll hierdurch gewissermaßen eine Sättigung des kieselsauren Natriums mit einer Erde erreicht werden, infolge dessen die Gefäßwände in geringerem Grade leiden als unter dem Einflusse des Natriumsilikats allein.

Schott empfiehlt das Gemenge von Gyps, Natriumsulfat, Kieselsäure und Kohle in einem Ofen, der entweder in der Art der Sulfat-Muffelöfen construirt ist oder geneigt liegende, elliptische Thonhäfen enthält, bis zu hoher Rothgluth zu erhitzen bis eine herausgenommene Probe nicht mehr den Geruch nach schwefliger Säure besitzt. Dann zieht man die gesinterte Masse mittelst eiserner Krücken heraus, läßt sie unter geringem Zusatz von Wasser zerspringen und zerkleinert sie, um das „Rohglas" zum Versandt fertig zu machen. Die während des Processes sich entwickelnde schweflige Säure wird in Bleikammern weiter verarbeitet. Damit beim weiteren Verarbeiten des Rohglases noch eine genügende Gasmenge entweicht, um die für eine homogene Beschaffenheit des Glasflusses nothwendige Bewegung der Masse herbeizuführen, dürfte es sich empfehlen, entweder (durch Unterbrechung des Rohschmelzens) die Gasentwicklung nicht ganz zum Abschluß zu bringen, oder dem bis zur beendigten Gasentwicklung erhitzten Rohglase eine kleine Quantität des ursprünglichen Rohglassatzes hinzuzufügen.

Schott glaubt, daß das beim Rohschmelzen entweichende Gasgemenge an schwefliger Säure reicher sein werde als das gewöhnliche Gasgemenge der Bleikammern; allerdings enthält jenes nach obiger Gleichung auf 2 Vol. schwefliger Säure 1 Vol. Kohlensäure und müssen weitere Versuche entscheiden, ob hierdurch die Harmonie der Gase in den Bleikammern gestört wird.

Beryllium.

J. Emerson Reinolds[1]) hat zur Feststellung des Atomgewichts des Berylliums die specifische Wärme desselben bestimmt. Nimmt man mit Awdejew und Debray 4,6 für das Aequivalentgewicht des Berylliums (H = 1), so ist die Frage, ob das Atomgewicht das Doppelte oder Dreifache der obigen Zahl ist. Ist, wie Einige behaupten, das Atomgewicht 4,6 × 3 = 13,8, so muß das einzige bekannte Berylliumoxyd der Thonerde entsprechen, ist es aber 4,6 × 2 = 9,2, so entspricht das Oxyd dem Magnesiumoxyd. Nach dem bekannten Dulong-Petit'schen Gesetz haben die Atome der Elemente eine gleiche specifische Wärme, wenn sie im festen Zustande verglichen werden. (Die Ausnahmen, welche Kohlenstoff, Bor und Silicium zu machen schienen, sind durch Weber's Versuche verschwunden). Metallmengen von gleicher Temperatur, die proportional den Atomgewichten sind, müssen daher auch bei ihrer Abkühlung um gleich viel Grade gleiche Wärmemengen abgeben. Indem nun Reinolds die Gewichtsmenge Beryllium bestimmte, welche bei der Abkühlung von 100° nahezu gleich viel Wärme abgiebt wie 108 Centigrm. Silber, fand er das Atomgewicht des ersteren = 2 × 4,6 = 9,2. Das Beryllium ist also ein zweiwerthiges Metall und die Formel seines Oxyds ist BeO. Bei den Versuchen von Reinolds ergab sich die Atomwärme des Berylliums 5,910, während die des Silbers 6,157 beträgt. Den etwas zu niedrigen Werth erklärt Reinolds durch die Gegenwart von etwas Platin, herrührend von dem Platintiegel, in dem die Reduction des Berylliums vorgenommen wurde. Die specifische Wärme des Berylliums ergiebt sich daraus unmittelbar zu 0,642.

---

[1]) Beiblätter zu d. Ann. d. Phys. u. Chem. 1877. Bd. 1. S. 117.

Aluminium.

Nach Mittheilungen von Wurtz[1]) stammt die Gesammtmenge Aluminium, welche in Frankreich gebraucht wird, aus der Fabrik von Salindres bei Alais, welche im Jahre 1872 1800 Kilo herstellte. Der als Rohmaterial für die Aluminiumgewinnung verwendete Bauxit, welcher 50 Proc. Thonerde, 25 Proc. Eisenoxyd, ferner Kieselsäure und Wasser enthält, wird gepulvert, mit Soda gemischt und in einem Flammofen erhitzt. Die durch Behandlung der aus dem Ofen gezogenen Masse mit Wasser erhaltene klare Lösung von Natriumaluminat wird in Fässern durch einen Strom Kohlensäuregas zersetzt. Nach vollendeter Einwirkung wird die mehr pulverig als gelatinös abgeschiedene Thonerde mittelst Filtration durch Leinwand von der Natriumcarbonatlösung getrennt, ausgewaschen, ausgeschleudert und getrocknet.

Die so als weißes Pulver erhaltene Thonerde wird nun behufs der Gewinnung von Chloraluminium-Chlornatrium mit Kochsalz und Kohle gemischt, zu Kugeln geformt, welche man scharf abtrocknet und in Retorten aus feuerfestem Thon bringt, die vertikal in einem Ofen aufgestellt sind. Nun wird vorsichtig zur Weißglut erhitzt und durch Oeffnungen, die sich im unteren Theile der Retorten befinden, Chlorgas eingeleitet. Das gebildete Doppelchlorid von Natrium und Aluminium destillirt durch ein am oberen Theile der Retorte angebrachtes Rohr mit angeketteter Vorlage. Aus dieser werden die entweichenden Gase durch Röhren in den Schornstein abgeführt. 100 Kilo des erhaltenen Doppelchlorids werden nun mit 35 Kilo Natrium und 40 Kilo Kryolith, welcher als Flußmittel dient, gemischt und im Flammofen erhitzt. Das Metall sammelt sich auf dem Boden und wird schließlich in eiserne Formen zu Zainen gegossen.

Das Natrium wird in der Fabrik zu Salindres nach der von Deville angegebenen Methode dargestellt.

Ueber die Darstellungskosten des Aluminiums macht Wurtz folgende Angaben:

---

[1]) Dingl. pol. Journ. 1877. Bd. 223. S .323 und Bericht über die Wiener Weltausstellung. Bd. III. S. 657.

I. Fabrikation des Natriums.

Materialien für 1 Kilo Natrium	Kilo		Kosten für 1 Kilo Natrium
Soda	9,35	(100 Kilo zu Fr. 32)	3 Fr. 09 Ct.
Kohle	74,32	(100 „ „ „ 1,40)	1 „ 03 „
		Lohn	1 „ 73 „
		Unterhaltungskosten	5 „ 46 „

Darstellungskosten für 1 Kilo Natrium: 11 Fr. 32 Ct.

II. Fabrikation des Chloraluminium-Chlornatriums.

Angewendete Materialien	Kilo		Kosten für 1 Kilo
Wasserfreie Thonerde	0,59	(100 Kilo zu Fr. 86)	0,507 Fr.
Braunstein	3,74	(100 „ „ „ 14)	0,523 „
Salzsäure	15,72	(100 „ „ „ 3)	0,471 „
Kohle	25,78	(100 „ „ „ 1,40)	0,361 „
		Lohn	0,238 „
		Unterhaltungskosten	0,380 „

Darstellungspreis für 1 Kilo Doppelchlorid: 2 Fr. 48 Ct.

Das erforderliche Chlornatrium wird im Laufe des Fabrikationsprocesses selbst gewonnen.

III. Fabrikation des Aluminiums.

Materialien für 1 Kilo Aluminium	Kilo		Kosten für 1 Kilo
Natrium	3,44	(1 Kilo zu Fr. 11,32)	38 Fr. 90 Ct.
Doppelchlorid	10,04	(1 „ „ „ 2,48)	24 „ 90 „
Kryolith	3,87	(100 „ „ „ 61,00)	2 „ 36 „
Kohle	29,17	(100 „ „ „ 1,40)	— „ 41 „
		Lohn	1 „ 80 „
		Unterhaltungskosten	— „ 88 „

Darstellungskosten für 1 Kilo Aluminium: 69 Fr. 25 Ct.

Da hierzu 10 prCt. allgemeine Unkosten hinzukommen, so kostet 1 Kilo Aluminium 80 Fr.; man verkauft es zu 100 Fr. Leider ist nur wenig Hoffnung vorhanden, daß dieser hohe Preis, welcher die allgemeine Verwendung des Aluminiums hindert, erniedrigt werden kann. Augenblicklich wird das Metall namentlich von Optikern verwendet.

Clemens Winkler [1]) hat im Jahre 1873, als der deutsche Reichstag über die Herstellung einer neuen Reichsmünze zur Berathung saß, den Wunsch ausgesprochen, daß man sich bei Auswahl eines geeigneten Scheidemünzenmetalls des Aluminiums erinnern möge. Dieser Vorschlag ist von Karmarsch [2]) unter dem Hinweis auf den hohen Preis und die geringe Widerstandsfähigkeit dieses Metalls sehr abfällig beurtheilt worden. In Bezug auf letztere erinnert Karmarsch daran, daß das Aluminium sehr weich ist, von verdünnten Säuren und alkalischen Laugen aufgelöst und durch den Händeschweiß angegriffen wird. Winkler erklärt nun [3]), daß er das Aluminium namentlich seiner an Pappe erinnernden Leichtigkeit und seines zweifelhaften Metallwerthes halber nicht für geeignet zur Ausprägung von Verkehrsmünzen halte, daß sein damaliger Hinweis auf die hervorragenden Eigenschaften dieses Metalls vielmehr den Zweck gehabt, das Augenmerk der deutschen Reichsregierung auf das stiefmütterlich behandelte, halb in Vergessenheit gerathene Aluminium hinzulenken und daß er sich der Hoffnung hingegeben habe, die damals bevorstehende Münzreform könne direkt oder indirekt Veranlassung zu einem neuen Aufschwunge der kranken Aluminiumindustrie bieten. Winkler erinnert daran, daß fast zehn Jahre vergehen mußten, bevor Wöhler's Entdeckung des regulinischen Aluminiums durch Deville's hervorragende Arbeiten praktische Verwirklichung fand und daß die Aluminfabrikation vielleicht heute noch nicht vorhanden sein würde, wenn sich nicht staatliche Interessen an ihre Ausbildung geknüpft hätten, wenn nicht Napoleon III., in der Erwartung, seine Armee mit leichten, aber hieb- und kugelfesten Kürassen panzern zu können, die für die beantragten Versuche erforderlichen Geldmittel bewilligt hätte. Winkler zweifelt nicht daran, daß es fortgesetzten energischen Bemühungen gelingen werde, das Aluminium nach zweckmäßigerer billigerer Methode darzustellen und dadurch dem Kreise der eigentlichen Industrie-Metalle ein neues und sicherlich schätzbares Glied zuzuführen. Daß das Aluminium nicht nur von verdünnten Säuren, sondern auch von alkalischen Flüssigkeiten unter Wasserstoffentwicklung auf-

[1]) Deutsche Industriezeitung 1873. S. 143.
[2]) Dingl. pol. Journ. 1877. B. 223. S. 16.
[3]) Deutsche Industriezeitung 1877. S. 64.

gelöst wird, ist allerdings eine Thatsache, allein darin, daß man hierauf immer und immer wieder als auf einen Umstand hinweist, welcher die Verwendungsfähigkeit des Aluminiums in den meisten Fällen als zweifelhaft erscheinen lasse, erblickt Winkler ein traditionell gewordenes Vorurtheil. Er erinnert daran, daß Zink genau dasselbe Verhalten zeigt und doch zweifellos eines unserer technisch wichtigsten Metalle ist.

So wie das Zink, vermöchte auch das Aluminium die vielfältigste Anwendung zu finden und es würde diese nicht ausbleiben, wenn es dereinst gelänge, es zu entsprechend billigem Preis in den Handel zu liefern. Aber das Preisverhältniß zwischen Zink, Aluminium und Silber stellt sich zur Zeit ungefähr wie 1:200:400 oder wenn man die durch das Volumengewicht bedingte Ausgiebigkeit dieser Metalle in Rücksicht zieht, wie 1:67:530. Dieser noch immer viel zu hohe Preis schreckt ab und die vielbesprochene Angreifbarkeit bietet einen willkommenen Entschuldigungsgrund für die Indifferenz, welche man der Einführung des im Uebrigen mit so vortrefflichen Eigenschaften ausgestatteten Metalls entgegenbringt.

Um über diese Angreifbarkeit eine Vorstellung zu erlangen und den Grad der Abnutzung des Aluminium beim Gebrauch, im Vergleich mit derjenigen anderer bewährter Metalle oder Legirungen festzustellen, ließ Winkler sich in Paris eine Anzahl Speiselöffel aus reinem Aluminium anfertigen, welche ihm vor Jahresfrist durch freundliche Vermittlung der deutschen Gold- und Silber-Scheide-Anstalt in Frankfurt a. M. zugestellt wurden. Dieselben zeigten angenehm weiße Farbe, starken Glanz, gute Politur und besaßen hellen Klang.

Der eine dieser Löffel diente als Versuchsobjekt und wurde gleichzeitig mit einem neuen Speiselöffel aus Silber (0,750) und einem solchen aus Neusilber erster Qualität in täglichen Gebrauch genommen. Sämmtliche drei Löffel wurden genau gewogen und kamen ein ganzes Jahr hindurch regelmäßig und in völlig gleicher Weise in Benutzung.

Im Laufe der Zeit veränderte sich das Ansehen der Löffel. Das Aluminium verlor seinen Glanz und nahm todte, blaugraue Färbung an; das Neusilber ward ebenfalls glanzlos, während seine Farbe in ein unangenehmes Graugelb überging, und am besten hielt sich das Silber, indem es nur an Politur,

an Weiße aber verhältnißmäßig wenig einbüßte. Was die mechanische Abnutzung anlangt, so ließen sich auffallende Unterschiede nicht bemerken, doch zeigte sich nach Ablauf eines Jahres aus der Gewichtsabnahme der Löffel, daß das Aluminium hinsichtlich des Grades seiner Abnutzung in der Mitte zwischen Silber und Neusilber steht. Der Abnutzungsgrad von Silber, Aluminium und Neusilber steht diesen Versuchen zufolge im Verhältniß von 1,00:1,56:2,49.

Es soll das Ergebniß dieser Versuche durchaus nicht dazu dienen, der Verwendung des Aluminium zur Anfertignng von Löffeln und Luxus-Speisegeräthschaften das Wort zu reden, denn schon weil es seinen Glanz und sein anfänglich hübsches Ansehen allmälig einbüßt, würde dieses Metall nicht fähig sein, mit dem Silber in Concurrenz zu treten. Es wurde vielmehr die Löffelform nur deshalb gewählt, weil sie am besten Gelegenheit gab, den Grad der täglichen chemischen und mechanischen Abnutzung des Aluminium im Vergleiche mit derjenigen anderer erprobter Metalle bez. Legirungen festzustellen. Gleichzeitig sind noch andere Versuche im Gange gewesen, welche den Zweck hatten, die Widerstandsfähigkeit des Aluminium gegen atmosphärische Einflüsse festzustellen, die indessen wiederholt werden müssen, weil ein Sturm die Versuchsobjecte beschädigt und die Resultate unzuverlässig gemacht hat.

Aluminiumäthylat. — Gladstone und Tribe[1]) haben durch vereinte Wirkung von Aluminium und den Halogenverbindungen desselben auf Alkohol eine interessante organo-metallische Verbindung, nämlich das Aluminiumäthylat $Al_2(C_2H_5O)_6$ dargestellt. Sie gossen eine Lösung von Jod in absolutem Alkohol auf fein vertheiltes Aluminium, wodurch eine lebhafte Wasserstoffentwicklung herbeigeführt wurde. Der in der Flasche zurückbleibende, teigig-zähe Rückstand gab beim Erhitzen auf 100° Alkohol ab und lieferte bei 275° ein öliges, Jod enthaltendes Destillat, während bei noch stärkerem Erhitzen eine Zersetzung des Rückstandes unter Bildung von Thonerde, Alkohol und Aethylen eintrat. Wurde aber die Destillation unter vermindertem Drucke vorgenommen, so sublimirte eine grünlich weiße Substanz, deren Analyse zu obiger Formel führte. Diese

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1876. B. 9. S. 74.

Verbindung ist insofern von Interesse als sie das zweite Beispiel eines destillirbaren, sauerstoffhaltigen, organometallischen Körpers liefert. Bisher war als solches nur das Kakodyloxyd bekannt.

Zink.

Zinkstaub. Unter diesem Namen befindet sich ein graues, außerordentlich feines Pulver im Handel, das in der Farbenfabrikation Verwendung findet, und etwa wie folgt zusammengesetzt ist:

Zink	40	Proc.
Blei	$2^1/_2$	"
Cadmium	4	"
Zinkoxyd	50	"
Kohlensaures Zink . . .	$3^1/_2$	"
etwas nicht metallischer Staub	—	"

Dasselbe besitzt die Eigenschaft, sich beim Benetzen mit Wasser infolge der rasch eintretenden Oxydation des fein vertheilten Zinks stark zu erhitzen; und die deutschen Versicherungsblätter [1]) erzählen von einem Falle, in welchem ein mit solchem Zinkstaub gefülltes Faß, das leck geworden und nicht genügend gegen Feuchtigkeit geschützt war, auf dem Transport zur Entstehung eines Brandschadens Veranlassung gab, welcher die Bestrafung des Absenders jenes Fasses zur Folge hatte. Es empfiehlt sich sonach auf die Feuergefährlichkeit jenes Productes hinzuweisen.

Mangan.

Ueber Salze des Manganhyperoxyds berichtet Fremy [2]). Derselbe zeigt, daß das Manganhyperoxyd sich unter gewissen Bedingungen mit Schwefelsäure verbinden kann und mehrere Salze bildet. Er behandelt, wie schon früher mitgetheilt Kaliumpermanganat mit etwas verdünnter Schwefelsäure ($SO_4H_2H_2O$); die in Freiheit gesetzte Uebermangansäure reducirt sich nach und nach unter Sauerstoffentwicklung und die rothe Flüssigkeit nimmt nach einigen Tagen eine tief gelbe Farbe an; die Gasentwicklung hat alsdann aufgehört. Diese gelbe Lösung

[1]) Dingl. pol. Journ. 1877. B. 224. S. 344.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 1876. B. 11. S. 444 u. 960.

enthält das Sulfat des Manganhyperoxyds $(SO_4)_2$ Mn, welches Fremy zwar nicht direkt hat isoliren können, das jedoch mit Mangansulfat oder Kaliumsulfat Doppelsalze bildet. Wasser in kleiner Menge hinzugesetzt, fällt aus der gelben Flüssigkeit krystallisirtes oder amorphes Manganhyperoxydhydrat $MnO_2, 2H_2O$, manchmal erhält man ein wasserärmeres Hydrat $2MnO_2, 3H_2O$. Concentrirte Schwefelsäure oder Salzsäure lösen das Hydrat und erzeugen von neuem das ursprüngliche Sulfat oder das Chlorid $MnCl_4$.

Läßt man die gelbe Lösung aus der Luft langsam Wasser anziehen, so bilden sich schwarze basische Sulfate; gewöhnlich erhält man auf diese Weise das Sulfat $(MnOH_2SO_4)$. Dasselbe Salz wird durch Sättigen der gelben Lösung mit Kaliumsulfat niedergeschlagen.

Mit Schwefelsäure regenerirt es das gelbe Mangansulfat.

Das in der früheren Mittheilung beschriebene rothe Doppelsalz mit Mangansulfat enthält $4SO_3, MnO_2, MnO + 9H_2O$; durch Wasser wird es in Manganhyperoxydhydrat und Manganosulfat gespalten.

Alkalien geben einen Niederschlag, aus dem Ammoniak Manganohydrat auszieht, ein Beweis, daß das rothe Salz als ein Doppelsalz und nicht als Sulfat des Mangansesquioxydes zu betrachten ist.

Gießt man in die eben erwähnte gelbe Lösung eine concentrirte Lösung von Manganosulfat (Manganvitriol) so färbt sie sich augenblicklich weinroth und läßt hexagonale, in Schwefelsäure wenig lösliche rothe Krystalle absetzen. Dieselben gehören einem Doppelsalze an, welches enthält:

$$4SO_3, MnO_2, MnO + 9H_2O.$$

Schwefelsäure $(SO_4H_2 + 2H_2O)$ löst dasselbe mit violetter Farbe. Durch Wasser wird es in Manganhyperoxydhydrat und Manganosulfat gespalten. Alkalien geben einen Niederschlag, aus dem Ammoniak Manganohydrat auszieht, ein Beweis, daß das rothe Salz ein Doppelsalz und nicht als das Sulfat des Mangansesquioxyds zu betrachten ist.

Hydrate des Manganhyperoxyds. Nach Mitscherlich entspricht das aus übermangansaurem Kali durch Einwirkung von Schwefelsäure entstehende Hydrat der Formel $MnO_2 + H_2O$. Fremy beobachtete unter ähnlichen Umständen

(s. oben die Entstehung der Hydrate $MnO_2 + H_2O$ und $2MnO_2 + 3H_2O$). Rammelsberg[1]) giebt an, bei allmäligem Zusatz von Wasser zu einer Mischung von Kaliumpermanganat und concentrirter Schwefelsäure die Abscheidung eines schwarzen Hydrats von der Formel $3MnO_2 + 2H_2O$ wahrgenommen zu haben.

Mangansaurer Baryt (Barytgrün, auch unter dem Namen „Casseler" oder „Rosenstiehls Grün" gehend) wird nach Fleischer[2]) mit schön blaugrüner Nuance erhalten, wenn man eine grüne Lösung von mangansaurem Kali siedend mit $BaCl_2$ fällt, den fast blauen Niederschlag trocknet und zweckmäßig unter Zusatz von etwas Aetzbaryt bis zur Rothglut erhitzt. Mit noch weit schöneren Nuancen erhält man indessen diesen Farbstoff nach Böttger[3]) auf folgende Weise:

Man trägt in ein geschmolzenes Gemisch von 2 Th. Aetzkali und 1 Th. chlorsaurem Kali nach und nach 2 Th. fein gesiebten Braunstein ein, bringt die Masse schließlich zum schwachen Glühen, läßt erkalten, überschüttet sie im gepulverten Zustande mit kaltem Wasser, filtrirt und versetzt das prachtvoll grün gefärbte Filtrat in der Kälte mit einer Auflösung von salpetersaurem Baryt. Den hierbei sich abscheidenden neutralen mangansauren Baryt von schön violetter Farbe süßt man gehörig aus, versetzt ihn im trockenen Zustande mit 1/2 bis 1 Th. Barythydrat und bringt das Gemisch unter fortwährendem Umrühren in einer mehr flachen als hohen Messing- oder Kupferschale zur schwachen Rothglut, bis der Inhalt der Schale nach erfolgtem Erkalten eine rein grüne Farbe zeigt. Schließlich wird derselbe aufs Feinste zerrieben und zu wiederholten Malen mit kaltem Wasser behandelt, um das etwa noch vorhandene Barythydrat zu entfernen.

Die Anwendung des Ferro-Mangans, dessen in diesem Jahrbuche schon mehrfach Erwähnung gethan wurde (s. Bd. II. S. 235 und Bd. IX. S. 283) scheint namentlich in der Stahlfabrikation an Bedeutung zu gewinnen. Nach Gautier[4]) verwendet man das Ferromangan, welches in den Stahlwerken

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1875. Bd. 8. S. 232.
[2]) Dingl. pol. Journ. 1873. Bd. 211. S. 320.
[3]) Ebendas. 1875. Bd. 218. S. 87.
[4]) Ebendas. 1876. Bd. 222. S. 48.

von Terre noire (Frankreich) mit einem Gehalte von 75 Proc. Mangan gewonnen wird, hauptsächlich zur Fabrikation von weichem Stahl nach Bessemer's oder Siemens-Martin's Verfahren und bei der Verarbeitung von Materialien geringer Qualität (namentlich phosphorhaltiger) in der Stahlfabrikation. Auf den Einfluß, welchen ein Mangangehalt auf die Eigenschaften des Stahls ausübt, ist hier schon mehrfach[1]) hingewiesen worden und im vorigen Jahrgange dieses Jahrbuchs S. 375 wurde speciell die Ansicht Greiner's dargelegt, zufolge deren ein Mangangehalt als ein Correktiv für die Qualitätsverminderung anzusehen ist, welche der Stahl durch einen Gehalt an Phosphor erfährt.

W. Siemens äußert sich in seiner im englischen Iron and Steel Institute gehaltenen Präsidialrede[2]) über die Verwendung des Ferromangans wie folgt:

Die Darstellung von Stahl sowohl nach dem Bessemerverfahren wie im offenen Herd (nach Siemens-Martin) wird durch Anwendung von Ferromangan sehr erleichtert, welches 1868 durch Henderson in Glasgow auf den Markt eingeführt wurde. Es wurde mit Erfolg dadurch hergestellt, daß ein inniges Gemenge von Mangancarbonat oder Manganoxyd und manganhaltigem Eisenerz mit Kohle auf dem offenen Herd eines Siemensofens mit kohlenstoffhaltigem Futter behandelt wurde. Die Nachfrage war aber damals nicht genügend um die Fabrikation nutzbringend zu machen, und erst im Jahre 1875 wurde der Stoff wieder von der Terre-Noire-Gesellschaft auf den Markt gebracht. Mangan hat, wenn es im Verhältniß von 0,5 Proc. oder mehr zu Flußstahl zugesetzt wird, der nur 0,15 bis 0,20 Proc. Kohlenstoff enthält, die Wirkung, Rothbruch zu beseitigen und den Stahl im heißen wie im kalten Zustande außerordentlich schmiedbar zu machen. Bei Verwendung von Spiegeleisen, das nur 10 bis 15 Proc. Mangan enthält, ist es nicht möglich, die zur Erzeugung nöthige Menge Mangan zuzuführen, ohne zugleich soviel Kohlenstoff in den Stahl zu bringen, daß derselbe hart wird. Die Anwendung von Ferromangan gestattet diese Schwierigkeit zu überwinden und erleichtert in

---

[1]) Dies. Jahrb. Bd. VI. S. 215. Bd. VII. S. 327. Bd IX. S. 282.
[2]) Deutsche Industriezeitung 1877. S. 205.

hohem Maße die Erzeugung eines schmiedbaren und kohlenstoff-armen Stahles, der seine Härte für praktische Zwecke nicht merkbar ändert, wenn er rothglühend in Wasser getaucht wird. Die Anwendung von Mangan ohne Kohlenstoff bewirkt aber auch, daß der nachtheilige Einfluß des Phosphors auf den Flußstahl neutralisirt wird, solange der Phosphorgehalt nicht über 0,25 Proc. steigt. Solcher Stahl, in welchem gewissermaßen der Kohlenstoff durch Phosphor ersetzt ist, zeigt große spiegelnde Bruchflächen und ist im Gegentheil zu dem, was man erwarten sollte, in der Kälte sehr geschmeidig.

Weiter erfährt nach Gautier[1]) das Ferromangan eine wichtige Anwendung in der Fabrikation des sogenannten Manganstahls.

Manganstahl. — In den letzten Jahren ist vielfach versucht worden, gewisse Legirungen als Stahl zu betrachten, in welchen der Kohlenstoff durch einfache Körper, als Wolfram, Chrom, Silicium, Bor, Mangan u. s. w. ersetzt ist, welche Auffassung durch die Erfahrung jedoch nicht als richtig befunden wurde. Betrachtet man jedoch die Schmelzbarkeit, Dehnbarkeit und die Fähigkeit der Härtung als die wesentlichsten Eigenschaften des Stahls, so ist der Ausdruck Manganstahl nach Gautier ein vollkommen berechtigter. Die Analyse eines solchen Stahls ergab:

Kohlenstoff . .	0,38
Mangan . . .	1,38
Eisen	98,22
	100,00

Dieser Stahl zeigt einen feinkörnigen, hellgrauen, glänzenden Bruch. In kaltem Zustande ausgehämmert läßt er sich ausziehen, zeigt jedoch Risse an den Kanten, während er bei Weißglut sich leicht schmieden und schweißen läßt. Beim Härten desselben in Wasser bei einer starken Rothglut bildet sich Eisensinter auf der Oberfläche. Der gehärtete Stahl ist so hart wie Quarz und spröde, während der Bruch desselben ein glänzendes, nahezu weißes Aussehen erhält, ohne Spuren eines blauen Schimmers — alles Eigenschaften eines richtigen Stahls. Wäre kein Mangan in dem Stahl enthalten, so würde er wegen

[1]) Dingl. pol. Journ. 1876. Bd. 222. S. 48.

seines geringen Gehaltes an Kohlenstoff unter die weichsten Sorten zählen, welche durch einen Zusatz von Spiegeleisen nicht erhalten werden können, und dürfte also dieser neue Körper in der Zukunft eine gewisse Rolle in der Metallurgie spielen. Dieser Stahl läßt sich leicht durch Bessemern oder im Siemens-Martin-Proceß darstellen. Bei einem Zusatz von 1,4 Proc. Mangan in Form von Ferromangan zu 60 bis 75 Proc. hält das Metall nicht weniger als 1 Proc. Mangan und nicht mehr als 0,2 Proc. Kohlenstoff zurück, da erfahrungsmäßig zur Reduction des etwa gebildeten Eisenoxydyduls [1]) 0,5 Proc. Mangan ausreichen.

Eisen.

Nomenclatur für Eisen und Stahl. — Im vorigen Bande dieses Jahrbuchs (S. 272) wurde bereits darauf hingewiesen, daß eine Aenderung in der Nomenclatur des Eisens und Stahls nothwendig erscheine. Gelegentlich der Weltausstellung in Philadelphia 1876 wurde auf Grund eines von Bergrath Prof. Dr. Wedding [2]) im American Institute of Mining Engineers gehaltenen Vortrages eine internationale Commission zur Feststellung einer einheitlichen Nomenclatur der Eisenprodukte gebildet. In dieser Commission vertraten Deutschland Dr. Herm. Wedding, Oesterreich P. Tunner, Nordamerika Alex. L. Holley und Thomas Egleston, England J. Lowthian Bell, Frankreich L. Gruner und Schweden Richard Akermann. Man einigte sich über nachstehende Beschlüsse:

„Durch den Umschwung in der Darstellung von Eisen und Stahl nach dem Bessemer-, Siemens-Martin- und Tiegel-

---

[1]) Anmerkung. — Im Jahre 1866 wies Balton, der bekannte Betriebsführer der Eisenhütten zu Terre-Noire nach, daß wegen der hohen Temperatur beim Bessemerproceß das oxydirte Eisen in Form von Eisenoxydoxydul und nicht von Eisenoxyd vorhanden, und das auf diese Weise erblasene Eisen wegen seines Gehaltes an dieser Eisensauerstoffverbindung warmbrüchig und zum Walzen nicht geeignet ist, da das Eisenoxydoxydul ebenso schwer wie das Eisenoxyd in die Schlacke übergeht. Durch einen Zusatz von metallischem Mangan in Form von Spiegeleisen wird das Eisenoxydoxydul wegen der großen Verwandtschaft des Mangans zum Sauerstoff in Eisenoxydul übergeführt, welches letztere mit dem gebildeten Manganoxydul sofort von der Schlacke aufgenommen wird ($Fe_2O_4 + Mn = MnO + 3FeO$).

[2]) Dingl. pol. Journ. 1877. Bd. 223. S. 325.

schmelzproceß stellt sich das Bedürfniß nach einer neuen Nomenclatur heraus, und zwar aus folgenden Gründen:

1) Die Benennung „Stahl", welche im Handel und beim Verarbeiten gewissen weichen Eisensorten beigelegt wird, unterscheidet dieselben nicht hinlänglich von dem, was bisher Stahl genannt wurde und sich durch die Eigenschaft der Härtung und des Nachlassens charakterisirt.

2) Eine in allen Sprachen anerkannte Nomenclatur scheint sowohl für den Handel wie für die Wissenschaft dringend erforderlich, umsomehr als bereits Rechtsstreitigkeiten anhängig sind, deren Entscheidung von der Auslegung der Bezeichnung „Stahl" abhängt.

3) Wiewohl die durch Schmelzung erzielte Gleichförmigkeit vielfach als das entscheidende Merkmal für harten und weichen Stahl anerkannt wird, so läßt sich doch diese Gleichförmigkeit eben so gut mit anderen Benennungen ausdrücken, wodurch die alte Bezeichnung „Stahl" für alle die schmiedbaren Eisenprodukte, welche Härtung und Nachlassen gestatten, unberührt bleibt.

Aus diesen Gründen empfiehlt die Commission folgende Nomenclatur:

1) Alle schmiedbaren Verbindungen des Eisens mit den gewöhnlichen Bestandtheilen, welche aus erweichten Massen und Paketen oder in irgend einer Form und Gestalt außerhalb des flüssigen Zustandes dargestellt worden sind und sich nicht merklich härten und tempern lassen, und die gewöhnlich dem ähnlich sind, was bisher als „Schmiedeisen" bezeichnet worden ist, sollen in Zukunft Schweißeisen (englisch weld-iron, französisch fer soudé, schwedisch wälljern) genannt werden.

2) Verbindungen der soeben bestimmten Art, welche aus irgend einer Ursache gehärtet und nachgelassen werden können, welche sonach dem ähnlich sind, was bis jetzt „Puddelstahl" genannt wird, sollen in Zukunft als Schweißstahl (weld steel, acier soudé, wällstål) bezeichnet werden.

3) Alle Verbindungen des Eisens mit den gewöhnlichen Bestandtheilen, welche im flüssigen Zustande zu schmiedbaren Massen gegossen worden sind, und welche sich nicht merklich härten, wenn sie im rothglühenden Zustande in Wasser getaucht

werden, sollen in Zukunft den Namen Flußeisen (ingot-iron, fer fondu, götjern) führen [1]).

4) Alle Verbindungen der zuletzt unterschiedenen Art, welche jedoch aus irgend einer Ursache sich härten lassen, sollen als Flußstahl (ingot-steel, acier fondu, götstål) bezeichnet werden.

Wedding classificirt nach diesen Beschlüssen die Eisencarburete in folgender Weise:

Eisen

- Schmiedbares Eisen (schmiedbar und schwer schmelzbar).
  - Schweißeisen (nicht flüssig gewonnen).
    - Schweißeisen (nicht härtbar).
    - Schweißstahl (härtbar).
  - Flußeisen (flüssig gewonnen).
    - Flußeisen (nicht härtbar).
    - Flußstahl (härtbar).
- Roheisen (leicht schmelzbar und nicht schmiedbar).
  - Weißes Roheisen (mit amorphem Kohlenstoff).
  - Graues Roheisen (mit Graphit).

Für diejenigen, welche sich mit der Unterordnung des Begriffs Stahl in zweiter Linie nicht befreunden wollen, kann auch ohne Abweichung von der festgestellten Nomenclatur eine andere Eintheilung getroffen werden, nach welcher das schmiedbare Eisen zunächst unterschieden wird in Schmiedeisen (nicht härtbar) und Stahl (härtbar), ersteres zerfällt dann, je nachdem es in flüssigem 'bezieh. in nichtflüssigem Zustande gewonnen, in Flußeisen und Schweißeisen, analog unterscheidet sich dann der Stahl als Flußstahl und Schweißstahl. Hiernach wird fortan zu begreifen sein unter der Benennung:

1) Flußeisen: Bessemereisen, Flammofenfluß- oder Siemens-Martineisen.

2) Flußstahl: Bessemerstahl, Flammofenfluß- oder Siemens-Martinstahl, Kohlenstahl u. s. w. und der im ungeschmolzenen Zustande Gußstahl genannte Tiegelstahl.

---

[1]) Das Wort „Ingot" wäre deutsch besser durch „Guß" wiedergegeben worden; da indessen unter „Gußeisen" ein umgeschmolzenes Roheisen allgemein verstanden wird, so hat die Commission den Namen „Flußeisen" vorgezogen, welcher deutlich ein im flüssigen Zustande gewonnenes Produkt ausdrückt.

3) Schweißeisen: Puddeleisen, Herdfrischeisen, Renneisen, sowie jedes durch Schweißen aus Eisenpacketen erhaltene Produkt.

4) Schweißstahl: Puddelstahl, Herdfrischstahl, Cementstahl, Rennstahl und der durch Schweißarbeit verfeinerte Gärbstahl.

Conserviren von Eisen. — Da Eisen an der Luft leicht rostet, während sich das Eisenoxyduloxyd an der Luft unverändert hält, so hat man schon mehrfach versucht, eiserne Gegenstände dadurch gegen den Rost zu schützen, daß man sie mit einer Schicht jenes sehr beständigen Eisenoxyduloxyds überzog. So empfahl Thirault[1]) schon im Jahre 1860 auf dem Eisen durch Behandeln desselben mit geeigneten Flüssigkeiten eine Rostschicht hervorzurufen und letztere in Eisenoxyduloxyd überzuführen. Bessere Erfolge sind neuerdings durch Barff[2]) erzielt worden, welcher eiserne Gegenstände, um sie mit der vor Rost schützenden Schicht von Eisenoxyduloxyd zu überziehen, in rothglühendem Zustande der Einwirkung überhitzten Wasserdampfes aussetzte. Die Dicke des so zu erzielenden Ueberzuges hängt von der Temperatur des Dampfes und der Dauer von dessen Einwirkung ab. Der Ueberzug ist sehr hart und haftet sehr fest, der Uebergang in die unveränderte Eisenmasse ist sehr unmerklich. Setzt man Eisen in einem auf 260 ° C. erhitzten Raume nur 5 Stunden lang den Einwirkungen überhitzter Dämpfe aus, so erhält man eine Oberfläche, welche der Bearbeitung mit Schmirgelpapier sehr lange widersteht und weder im Zimmer, noch bei mäßiger Einwirkung der Feuchtigkeit rostet. Steigert man die Hitze während 6 bis 7 Stunden auf 650 ° C., so widersteht die Oberfläche selbst der Feile und kann angeblich ohne Nachtheil beliebig lange der Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzt werden. Das Eisen wird durch die Behandlung schwarz, seine Oberfläche erleidet aber sonst keinerlei Veränderung; das geschmiedete Eisen behält seine rauhe Fläche, das polirte Eisen seine Glätte. Wird ein Stück Eisen derart behandelt, daß eine Stelle nicht bedeckt wird, so wird letztere vom Rost angegriffen, ohne daß dieser jedoch seitwärts um sich greift und auf den den überhitzten Dämpfen ausgesetzt gewesenen Stellen oder unterhalb der schwarzen

---

[1]) Deutsche Industriezeitung 1877. S. 218.
[2]) Ebendas. 1877. S. 186.

Oxydschicht sich ausbreitet und letztere von den darunter liegenden Eisentheilchen trennt. Da Prof. Barff keine größeren Räumlichkeiten zur Verfügung hatte, so konnte er bisher größere Gegenstände seinem Verfahren noch nicht unterwerfen. Mit den in der Society of Arts zu London vorgezeigten Proben, wie Gewehrläufe, Röhren, Schrauben, Riegel, Pfannen u. s. w., hat er übrigens Versuche aller Art angestellt. Die mit dem Oxyd geschützten Gegenstände waren in der letzten Regenzeit 6 Wochen lang im Freien dem Einfluß der Witterung ausgesetzt, ohne daß sie irgend welche Veränderung erlitten oder auch nur eine Spur von Rost gezeigt hätten, mit Ausnahme derjenigen Stellen, an welchen die Gegenstände absichtlich oder zufällig ungeschützt geblieben waren. Unter den von Prof. Barff vorgezeigten Proben befand sich auch ein langer Riegel, auf dessen einer Hälfte die Oxydschicht vor der Aussetzung in's Freie absichtlich entfernt worden war. Die ungeschützte Stelle bedeckte sich alsbald mit einer sehr starken Rostschicht, während der geschützte Theil unverändert blieb; zugleich war es unmöglich, an der Grenzlinie das schwarze Oxyd zu entfernen. Das neue Schutzverfahren wird sich wahrscheinlich auch für Dampfkessel und Panzerplatten anwenden lassen.

Der Erfinder hofft, daß es gelingen werde, Gegenstände von größerer Ausdehnung zu bearbeiten, ohne daß es nothwendig werden wird, dieselben in besonders dazu errichtete geschlossene Räume zu bringen; für kleinere Gegenstände ist das Verfahren jedenfalls sehr billig. Die Maschinenfabrik von Penn in Greenwich stellt jetzt umfassende Versuche an über die Anwendung des Verfahrens auf eiserne Brücken und für architektonische Zwecke. Zufolge einer Notiz der Essener Zeitung soll der Minister Achenbach angeordnet haben, daß von den Staatseisenbahnen statt der bisher gebräuchlichen hölzernen Eisenbahnschwellen eiserne verwendet werden, welche nach dem Barff'schen Verfahren behandelt wurden.

Kupfer.

Phosphorkupfer[1]) (s. Bd. XII. S. 393) mit 9 Proc. Phosphor stellen jetzt de Ruoltz-Montchal und de Fon-

[1]) Deutsche Industriezeitung 1877. S. 128.

tenay in Paris dar und empfehlen es wegen seiner hohen Klangfähigkeit zu Glocken; die Legirung ist stahlgrau und sehr politurfähig. Phosphorbronce mit etwa 0,3 Proc. Phosphor verwendet die Orleans-Eisenbahn seit 1872 zu allen ihren Schiebern und Lagern.

Phosphorzinn [1]). Die Verwaltung der Graupener Zinnwerke (Böhmen) liefert neuerdings zur Darstellung von Phosphorbronce eine Verbindung von Phosphor und Zinn, welche bei höchstmöglichem Phosphorgehalt auch bei beliebig wiederholtem Umschmelzen keinen Phosphor mehr abgiebt. Bei dem Legiren von Kupfer mit Phosphorzinn sind keine anderen Vorsichtsmaßregeln zu beobachten, wie bei Anfertigung von gewöhnlicher Bronce. Da die verschiedenen Eigenschaften der Phosphorbronce abhängig sind von deren Zinn- und Phosphorgehalt, so wird das Phosphorzinn in zwei Sorten mit verschiedenem Phosphorgehalt dargestellt: Nr. 0 mit 5 Proc. und Nr. 1 mit $2^1/_2$ Proc. Phosphor. Diese beiden Sorten genügen, um den größten Theil aller etwa vorkommenden gewünschten Mischungsverhältnisse darzustellen. Für ganz specielle Fälle liefert das Graupener Werk aber auch Zinn mit jedem 5 Proc. nicht übersteigenden Phosphorgehalt. Bei Benutzung des Graupener Phosphorzinns soll Phosphorbronce um 40 Proc. billiger hergestellt werden können, als dieselbe gegenwärtig im Handel zu haben ist, während gewöhnliche Bronce sich nur 8 Proc. billiger stellt, als die mit Phosphorzinn dargestellte Phosphorbronce.

Gold.

Ein neues Goldsalz für die Photographie. Schnauß [2]) empfiehlt Gold in Bromwasserstoffsäure und etwas Salpetersäure zu lösen, 1 Aeq. Bromkalium zuzusetzen und zur Krystallisation zu verdampfen. Die erhaltenen granatrothen Krystalle von $AuKBr_4$, $5H_2O$, zu Thonbädern angewendet verhalten sich wie Chlorgold, nur wirkt die Bromverbindung energischer, so daß sich dunkle Copieen leichter aufklären. Ein Zusatz von Natriumbicarbonat giebt mehr blauschwarze Töne, essigsaures Natrium mehr purpurfarbige.

[1]) Deutsche Industriezeitung 1877. S. 208.
[2]) Photograph. Archiv 1877. S. 89 und Dingl. pol. Journ. 1877. Bd. 225. S. 210.

Platin.

Ein Platinmoor von großer katalytischer Energie wird nach Milan R. Zdrawkowitch[1]) erhalten, wenn man Platinchlorid in alkalischer Lösung mittelst Glycerin reducirt. Zweckmäßig nimmt man 15 Cub.-Ctm. Glycerin von 25—27 ° B. und 10 Cub.-Ctm. Kalilauge von 1,08 spec. Gew. Die Mischung wird erhitzt und sobald sie kocht giebt man tropfenweise 3 bis 5 Cub.-Ctm. Platinchloridlösung zu (von der Verdünnung, wie man sie gewöhnlich als Reagens anwendet). Das Platin wird fast augenblicklich als schwarzer pulveriger oder flockiger Niederschlag abgeschieden. Man läßt einige Minuten kochen, bis der Niederschlag sich gut absetzt, decantirt und wäscht durch Auskochen erst mit Salzsäure, dann mit Wasser.

Es ist nicht nöthig, die angegebenen Mengenverhältnisse streng einzuhalten, doch ist zu bemerken, daß bei Ueberschuß von Kali das Platin sich als Spiegel ausscheidet, namentlich bei gelindem Erwärmen. Bei dem geringen Kalizusatz der obigen Vorschrift bildet sich kein Spiegel und der Niederschlag setzt sich rasch ab, so daß man sofort decantiren kann.

Davyum, ein neues Metall.

Dem Gallium reihen sich zwei neuentdeckte Metalle an, das Lavoisium und das Davyum. Letzteres erhielt nach einer vorläufigen Mittheilung von Sergius Kern[2]) in Petersburg seinen Namen zu Ehren Davy's. Das specifische Gewicht des Davyum wurde zu 9,385 bei 25 ° gefunden; es ist ungemein schwer schmelzbar, hart und bis zu gewissen Grenzen dehnbar. Der Entdecker giebt ihm seine Stellung zwischen Molybdän und Ruthenium, und vermuthet, daß das Atomgewicht desselben = 100 sein wird; da jedoch bis jetzt von ihm erst 0,27 Gr. Davyum dargestellt wurden, so warten wir wohl am besten mit der weitern Publication seiner Eigenschaften, bis Kern sein Versprechen, ausführlichere Studien über dieses Element zu machen, eingelöst haben wird.

---

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 1876. Bd. 181. S. 192.

[2]) Chemical News. Juli 1877. S. 4 und Dingl. pol. Journ. 1877. Bd. 225. S. 210.

Organische Verbindungen.

Kohlenwasserstoffe.

Im Anschluß an die im vorigen Bande dieses Jahrbuchs gegebenen Mittheilungen über die natürlichen Kohlenwasserstoffe (Bd. XII. S. 407) möge hier Erwähnung finden, daß D. Mendelejeff[1]), welcher früher die Fundorte des Mineralöls im Kaukasus und kürzlich in Pensylvanien besuchte, einige Beobachtungen gemacht hat, welche ihn eine neue Hypothese zur Erklärung der Entstehung des Mineralöles aufzustellen veranlassen. Die von Vielen getheilte Annahme, das Erdöl sei ein Zersetzungsproduct von Organismenresten, verwirft Mendelejeff aus folgendem Grunde. Das Auftreten des Steinöls an der Erdoberfläche weist auf das Streben desselben, in den Erdschichten emporzusteigen, was jedenfalls dadurch bedingt wird, daß das Mineralöl leichter als das überall verbreitete Wasser ist. Aus diesem Grunde, wie auch durch den Umstand, daß in den Sandsteinen, in welchen viel Mineralöl enthalten ist, keine verkohlten Organismenreste aufgefunden werden, ist man genöthigt, die Entstehungsorte des Steinöls unterhalb seiner Fundorte zu suchen. Da es aber im Kaukasus in den Tertiär-Schichten, in Pensylvanien in devonischen und silurischen Schichten vorkommt, so muß sein Entstehungsort noch tiefer liegenden Schichten zugeschrieben werden. Nun können aber in den älteren Perioden, als die silurische, nicht viele Organismen gelebt haben. Deshalb erscheint die Voraussetzung, das Steinöl sei ein Product irgend eines Organismenzersetzungsprocesses, als eine sehr unwahrscheinliche. Von der Hypothese von Laplace, die Erdentstehung betreffend, ausgehend, sieht sich Mendelejeff genöthigt, eine Ansammlung von Metallen innerhalb der Erde anzunehmen. Wenn man nun voraussetzt, daß unter den Metallen Eisen vorwaltet, was nicht unwahrscheinlich ist, da dasselbe in Menge auf der Sonne und in den Meteorsteinen verbreitet ist, und die Existenz von Kohlenstoffverbindungen der Metalle zuläßt, so wird dadurch nicht nur die Entstehungsweise des Steinöls, sondern es werden auch alle Eigenthümlichkeiten seines Vorfindens an solchen Or-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877. Bd. 10. S. 229.

ten, wo die Erdschichten in Folge von Gebirgsemporhebungen von der innern Seite einen Bruch erlitten haben müssen, begreiflich. Durch einen auf diese Weise entstandenen Riß mußte das Wasser zu den Kohlenstoffmetallen dringen, bei hoher Temperatur und hohem Drucke auf dieselben einwirken und dabei Metalloxyde und gesättigte Kohlenwasserstoffe bilden. Die letzteren stiegen in Dampfform bis zu denjenigen Erdschichten empor, in welchen sie sich verdichteten und die lockeren Sandsteine durchtränkten. Einem ferneren Studium muß es vorbehalten bleiben, für oder gegen diese Hypothese redende Thatsachen aufzufinden.

Fette.

Reinheit fetter Oele. — Um zu prüfen, ob fette Oele rein oder mit anderen, billigeren Oelen versetzt sind, empfiehlt G. Merz[1]) ein sehr einfaches Verfahren, das in vielen Fällen rasch zum Ziele führt. Das Verfahren beruht auf der Thatsache, daß verschiedene fette Oele beim Zusammenmischen die Erscheinung der Schlierenbildung zeigen, eine Erscheinung, welche Jedem von der Bereitung des Zuckerwassers her bekannt ist. Proben einer und derselben Oelsorte lassen sich hingegen mischen, ohne daß jene Schlieren auftreten. Die Ausführung des Versuchs ist folgende:

Man gießt in eine etwa 2 Ctm. weite Probirröhre eine etwa 4 Ctm. hohe Schicht des zu prüfenden Oeles und in eine andere Probirröhre eine ähnliche Partie von gleichnamigem, ächtem Oele. Beide Probirröhren stellt man etwa 10 Minuten lang in ein Becherglas mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, damit die Oele gleiche Temperatur erlangen. Alsdann gießt man das eine Oel in das noch im Wasser stehende andere Oel, rührt alsdann mit einem Drahte und in Absätzen um und beobachtet dabei, ob sich während der Mischung Schlieren bilden. Man lernt die Erscheinung kennen, wenn man z. B. Olivenöl, Rüböl, Leinöl zu zweien mischt, wobei sich starke Schlieren zeigen.

Um speciell Olivenöl auf Beimengungen anderer Oele zu prüfen, bedient man sich bekanntlich vielfach

[1]) Deutsche Industriezeitung 1875. S. 466.

des Poutet'schen [1]) Verfahrens, indem man das Oel mit einer frisch bereiteten, salpetrige Säure enthaltenden Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul schüttelt, wobei reines Olivenöl infolge der Ueberführung des Oleins in Elaidin zu einer etwa die Consistenz des Wachses besitzenden, ziemlich harten bis klingenden Masse erstarrt, während mit anderen Oelen versetztes Olivenöl je nach der Quantität des gegebenen Zusatzes nur etwa die Consistenz der Butter oder des Schmalzes erlangt. — Zugleich tritt bei dieser Behandlung eine zwar nicht vollständige, aber ziemlich weitgehende Entfärbung des reinen Olivenöls ein, während sich gefälschte Oele im Gegentheil dunkler färben. Gustav Merz [2]) hat das Poutet'sche Verfahren einigermaaßen modificirt und dadurch bei Anwendung reinen Olivenöls eine vollkommenere Erhärtung und Entfärbung des gebildeten Elaidins erzielt. Merz verfährt wie folgt:

In einem trockenen Probirröhrchen werden 5 Gr. Oel abgewogen, mit 1 Cubctm. Salpetersäure von 36 — 40° B. und darnach unter Abkühlen (durch Einstellen in kaltes Wasser) nach und nach mit soviel kleinen Stückchen Zinkblech versetzt, daß ein Theil derselben unangegriffen bleibt. Die Erstarrung beginnt nach einigen Stunden. Rühren oder Schütteln beschleunigt dieselbe, ist aber nicht nothwendig. Nach mindestens 12stündigem ruhigen Stehen erweist sich das reine Olivenöl hart und klingend. Theils um eingeschlossene Gasblasen zu entfernen, theils um das Krystallgefüge der Masse feinkörniger und gleichmäßiger zu machen, nimmt Merz ein Umkrystallisiren vor. Er stellt zu dem Zwecke das Elaidin bis zur völligen Schmelzung in Wasser von höchstens 60° C. ein, kühlt darauf in kaltem Wasser ab, läßt durch halbstündiges Einstellen in eine etwa — 5° zeigende Kältemischung schnell und vollständig erstarren und bringt zuletzt das Elaidin durch Eintauchen in Wasser auf gewöhnliche Temperatur, worauf die Consistenz der Masse mittelst eines Glasstabes geprüft wird. Uebrigens läßt sich dieses Verfahren sehr

---

[1]) Man löst nach Poutet 6 Theile Quecksilber ohne Anwendung von Wärme in 7½ Theilen Salpetersäure von etwa 38° B. (1,356 spec. Gew.) und schüttelt 1 Gewichtstheil der frisch bereiteten Lösung mit 12 Gewichtstheilen des fraglichen Oeles zu wiederholten Malen kräftig durch.

[2]) Laut privater Mittheilung.

abkürzen, wenn man das freiwillige Erstarren gar nicht abwartet, sondern schon etwa 1 Stunde nach der Einwirkung der salpetrigen Säure die Kältemischung anwendet, wodurch auch das Umkrystallisiren entbehrlich wird. — Merz bezeichnet ausdrücklich eine Vermehrung der Salpetersäuremenge, ferner ein Unterlassen der Abkühlung während der Einwirkung des Metalls, sowie einen Ersatz des Zinks durch Kupfer als unstatthaft, da in solchem Falle auch aus reinem Olivenöle gelbes und weiches Elaidin erhalten wird. Die Gegenwart von Rosmarinöl in der zum Denaturiren des Olivenöls vorgeschriebenen Menge ändert die angegebenen Erscheinungen nicht.

Weiter empfiehlt Merz behufs der Entscheidung, ob ein Oel reines oder gefälschtes Olivenöl ist, eine Probe des fraglichen Oeles (5 Cubctm.) vergleichsweise neben reinem Olivenöl in einem trockenen Probirrohr mit eingesenktem Thermometer schnell und nicht anhaltend auf 250° C. zu erhitzen und dabei auf die eintretende Farbenänderung und den sich entwickelnden Geruch zu achten. Reines Olivenöl erscheint etwas gebleicht, viele verfälschte Oele erscheinen im Gegentheil dunkler gefärbt. Der Geruch, den reines Provenceröl beim Erwärmen verbreitet, ist schwach und angenehm (erdbeerartig), während verfälschte Oele vielfach einen starken und meist sehr widerlichen Geruch entwickeln. Erhitzt man ferner 20 Tropfen Oel etwa eine Viertelstunde lang unter Luftzutritt bis zum schwachen Rauchen, so giebt auch die Consistenz des wieder erkalteten Oels einen Anhaltspunkt ab, da reines Olivenöl hierbei seine Dünnflüssigkeit und helle Farbe behält, während gefälschte Oele oft in hohem Grade verdickt und gebräunt erscheinen. Auch diese Probe muß vergleichsweise ausgeführt werden, und zwar unter Anwendung kleiner Porcellanschälchen mit flachem Boden, welche gemeinschaftlich auf einem Schutzblech stehend erhitzt werden.

Säuregehalt der fetten Oele. — Eine von Technikern häufig begehrte Operation ist ferner die Ermittelung des Säuregehaltes fetter Oele. Es ist eine bekannte Erfahrung, daß Zapfenlagermetalle um so mehr von einem fetten Oele, das als Schmiermittel dient, angegriffen werden, je ranziger das letztere ist, oder, was dasselbe ausdrückt, je säurereicher es ist. Mit dem Säuregehalte eines fetten Oeles stehen aber auch dessen Rein-

heit, Haltbarkeit, Flüssigkeitsgrad und sein Schmiervermögen in directem Zusammenhange.

Der österreichische Marine-Ingenieur Burstyn[1]) hat eine Reihe von Versuchen angestellt, durch welche die nachtheilige Wirkung des Säuregehalts der Schmieröle auf die verschiedenen Metalle sehr klar dargelegt wird und hat zugleich ein Verfahren beschrieben, den Säuregehalt fetter Oele zu bestimmen. Dasselbe besteht darin, daß man das fragliche Oel mit dem gleichen oder doppelten Volum Weingeist von 90 Proc ausschüttelt, nach längerem Stehen einen aliquoten Theil der geklärten Weingeistschicht abhebt und darauf auf alkalimetrischem Wege oder mittelst eines eigens hierzu construirten Aräometers den in dieselbe übergegangenen Säuregehalt ermittelt.

Gustav Merz[2]) überzeugte sich indessen, daß einem ranzigen Oele durch Schütteln mit dem gleichen Volum Weingeist bei Weitem nicht alle Säure, sondern nur etwa ein Viertel derselben entzogen wird und hat daher das Burstyn'sche Verfahren in folgender Weise modificirt:

Man bringt ein kleines gemessenes Volumen, z. B. 2,5 Cub.-Ctm. Oel mit dem 5 bis 10fachen Volumen von etwa 90procentigem Weingeist in ein ca. 50 Cubctm. fassendes Fläschchen mit Glasstöpfel, fügt etwas Curcumatinctur und dann unter stetem Schütteln titrirte Natronlauge zu, bis trotz anhaltendem starken Schütteln die Flüssigkeit nicht mehr citronengelb, sondern röthlichgelb ist. Hierbei entzieht der Weingeist dem Oele nach und nach alle Säure. In wenigen Minuten ist eine solche Titrirung zu beenden. Will man des nöthigen starken Schüttelns überhoben sein, so löst man das Oel in dem 5 bis 10fachen Volumen einer Mischung von etwa gleichen Volumen Aether und Alkohol; ist nicht viel Natron erforderlich, so bleibt die Lösung klar und es vollzieht sich die Sättigung bei einmaligem Umschwenken, ist der Zusatz von mehr Natron, also auch von mehr Wasser nöthig, so erhält man eine trübe Flüssigkeit, die sich leicht wieder in zwei Schichten theilt, aber dennoch genügt ein wiederholtes Umschwenken des Fläschchens, um das zugefügte Natron alsbald zur Wirkung zu bringen. Das Verfahren wird

[1]) Deutsche Industriezeitung 1877. S. 95.
[2]) Ebendas. 1877. S. 124.

durch Benutzung von Aetheralkohol eleganter und wohl auch etwas genauer; für die Technik genügt Anwendung von Weingeist völlig.

Da man über die Natur der freien Säuren der fetten Oele nicht klar ist, so läßt sich der Säuregehalt nicht in bestimmter Form ausdrücken; deshalb geht Burstyn hier auf den Begriff eines Milligrammäquivalentes einer einbasischen Säure ein, und er bezeichnet mit 1 Grad Säure denjenigen Gehalt von 100 Cubctm. Oel an freier Säure, welcher äquivalent ist mit 49 Milligr. Schwefelsäure oder 63 Milligr. Salpetersäure oder 60 Milligr. Essigsäure u. s. w. Merz adoptirt den von Burstyn vorgeschlagenen Ausdruck des Säuregehaltes in Graden. Die Säuregehalte, welche man durch die verschiedenen Untersuchungsmethoden von Burstyn und Merz findet, verhalten sich zu einander etwa wie 1:4. Burstyn fand in den Olivenölen des Handels 0,4 bis 12° Säure; nach ihm eignen sich Oele von 4 bis 6° (= 15 bis 25° Merz) sehr gut als Maschinenschmiere, während Oele mit höherem Säuregehalt nur bei rohen Lagern und nur, wenn Eisen auf Eisen läuft, anwendbar sind. Für feinere Maschinen, z. B. Nähmaschinen, soll das Oel nur 1 bis 2° (= 4 bis 8° Merz) haben. Ein gutes, Metall nicht angreifendes Speiseöl hatte 3,6° Merz.

Vorsicht erfordert die Beschaffenheit des Weingeistes oder Aether-Alkohols; deren gewöhnlich vorhandene schwachsaure Reaction beseitigt man, indem man den ganzen Flüssigkeitsvorrath mit Curcumin gelb färbt und behutsam mit Natron bis zur rothgelben Farbe neutralisirt. Uebrigens bemerkt Merz, daß sich sein Verfahren im Principe auch eignet für die Untersuchnng der Mischungen von freien Fettsäuren mit Neutralfett, wie solche in den Stearinsäurefabriken nöthig ist.

Als einen bequemen Weg zur Auswahl der tauglichen Maschinenschmieröle bezeichnet Merz[1]) den folgenden:

Der erforderliche Apparat ist ein als Dampfbad dienender kleiner gußeiserner Kochtopf und ein als großer Deckel darauf zu legendes Zinkblech. Auf das unmittelbar vorher mit Schmirgelpapier blank gescheuerte Zink bringt man von jeder der zu ver-

[1]) Deutsche Industriezeitung 1877. S. 135.

gleichenden Oelsorten einen von einem dünnen Glasstäbchen frei herabfallenden Tropfen. Alsdann setzt man das Blech etwa 1 1/2 Stunde lang dem Dampfe des kochenden Wassers aus, läßt es hierauf mindestens 1/2 Stunde lang in der Kälte liegen und beobachtet nun das Aussehen des Zinkblechs und des Oeles. Gutes Provenceröl, z. B. von 3,5° Säure, läßt das Zink völlig blank und bleibt selbst ganz unverändert (selbst nach viel längerem Erhitzen). Oele von 15 bis 25° wahrem Säuregehalt (nach Burstyn's Messung etwa 4 bis 6°) bleiben an der Oberfläche glänzend, aber das Zink verliert den Glanz und ist mit einem dünnen, matten, dunklen bis schwärzlichen Staub bedeckt. Oele von höherem Säuregehalt, 30 bis 40°, bedecken sich mit einer dünnen faltigen Haut und lagern auf dem Zink eine undurchsichtige, dicke, weiße, kleisterartige Schicht ab. Selbstverständlich machen sich auch Uebergänge zwischen den hervorgehobenen Säuregehalten bemerklich. So konnte von jeder der darum befragten Personen nach dem Aussehen der Oeltropfen und des Zinkes immer die dem Säuregehalt entsprechende richtige Reihenfolge von 9 Oelsorten leicht herausgefunden werden, deren wahrer Gehalt an Säure war: 3,5°, 15,8°, 21,7°, 25,3°, 30,6°, 36,1° (2 Sorten), 44,2° und 66,5°. Noch nach mehreren Tagen zeigte jeder Tropfen sein charakteristisches Aussehen. Bei Anwendung eines Bleibleches würde sich in noch kürzerer Zeit die Verschiedenheit der Säuregehalte ergeben, aber dessen Oberfläche kann nicht leicht glatt und blank erhalten werden.

Auch Dr. Wiederhold[1]) giebt eine Methode zur Prüfung von Schmieröl auf einen Gehalt an freien Fettsäuren an, welche auf der Einwirkung der in fetten Oelen vorkommenden vegetabilischen Säuren auf Kupferoxydul beruht. Man bringt etwas Kupferoxydul oder statt dessen die überall leicht zu beschaffende, Kupferoxydul haltige Kupferasche der Kupferschmiede in ein weißes Gläschen und übergießt dieselbe mit dem zu prüfenden Oele. Enthält dasselbe freie Fettsäure oder von einer etwaigen Verfälschung des Oeles mit Harzöl herrührende Harzsäuren, so färbt sich das Oel in kurzer Zeit grün und zwar zuerst in der der Kupferasche zunächst liegenden Schicht. Mäßige Erwärmung befördert den Eintritt der Reaction, die indessen in

[1]) Deutsche Industriezeitung 1877. S. 374.

der Kälte nach Verlauf von 1/4 bis 1/2 Stunde mit Sicherheit eintritt.

Die Reaction ist äußerst empfindlich und kann in keiner Weise zu Zweifel oder falscher Deutung, selbst nicht für denjenigen Veranlassung geben, welcher zum ersten Male eine solche Untersuchung vornimmt. Dr. Wiederhold ist durch vergleichende Versuche zu der Ueberzeugung gelangt, daß alle bisher bekannten Prüfungsmethoden an Genauigkeit, Zuverlässigkeit und Leichtigkeit der Ausführung der seinigen weit nachstehen, so daß man ein Schmieröl, welches durch Kupferasche nicht grün gefärbt wird, ohne Bedenken als absolut säurefrei bezeichnen darf.

Ist der Säuregehalt im Oele gering, so bleibt es bei einer leichten Grünfärbung, ist er größer, so wird die Färbung entsprechend intensiver und geht auch wohl, namentlich wenn dem Oele Harzöl zugesetzt war, in blau über.

Der chemische Vorgang hierbei ist folgender: die freien Fett- und anderen im Oele enthaltenen vegetabilischen Säuren zerlegen das Kupferoxydul in metallisches Kupfer und in Kupferoxyd, welches letztere mit den betreffenden Säuren grünblau gefärbte Salze bildet, die sich mehr oder weniger in dem fetten Oele lösen und es entsprechend färben. Kupferoxyd an sich geht nur schwer mit den erwähnten Säuren Verbindungen ein.

Kunstbutter. — Der Verbrauch der sogenannten Kunstbutter [1]) nimmt seit etwa 2 Jahren immer größere Dimensionen an, kaum können die bis jetzt bestehenden Fabriken allen Anforderungen genügen. In Hamilton (Canada) werden in einer einzigen Fabrik wöchentlich mehr als 1000 Kilo imitirter Butter verschifft und in Frankreich exportiren die Pariser und Nancyer Oleo-Margarinfabriken ihre Kunstbutter selbst nach Deuschland, obwohl auch hier ganz enorme Mengen dieses Fabrikates täglich auf den Markt gebracht werden.

Man kann weder vom sanitären noch vom volkswirthschaftlichen Standpunkte gegen den Gebrauch der Kunstbutter etwas einwenden, da dieselbe bekanntlich aus nichts Anderm besteht, als aus dem aus weicheren und leichter schmelzbaren Fetten bestehenden Abfall der Verarbeitung von Talg. Der chemischen Zusammensetzung nach besteht die Kunstbutter und die echte But-

---

[1]) Deutsche Industriezeitung 1877. S. 156.

ter der Hauptsache nach aus Stearin, Palmitin, Oleïn. Echte Butter enthält nun außerdem kleine Mengen von Triglyceriden der Butter-, Capron-, Capryl- und Caprinsäure, welche den eigenthümlichen Geruch und theilweise den Geschmack bedingen. Endlich enthält die echte Butter noch kleine Mengen von Milchbestandtheilen, wie Wasser, Käsestoff und Milchzucker. Letztere fehlen aber auch der Kunstbutter nicht, da man die Abfälle des Talges, welche sich zur Kunstbutter eignen, mit Milch zusammenrührt. Berücksichtigt man nun den viel niedrigern Marktpreis der künstlichen Butter gegenüber dem der echten, so kann bei der hohen Bedeutung, welche die Fette für die Ernährung des Menschen erlangt haben, gar kein Bedenken gegen den stetig sich steigernden Consum des neuen Fabrikates erhoben werden. Allein es zeigt sich immermehr, daß die Kunstbutter zur Verfälschung der echten Butter vom Zwischenhändler und Kleinverkäufer genommen wird, wodurch die Gefahr der Uebervortheilung für die Consumenten naheliegend ist.

Ueber das Verfahren bei der Bereitung der sogenannten Kunstbutter giebt R. Godeffroy in Wien im Arch. d. Pharm. u. A. folgende Mittheilungen, welche auf Beobachtungen in der Fabrik von Sarg in Liesing, der die bei weitem größte Menge von Kunstbutter in Oesterreich darstellt, beruhen. Der aus den Schlachthäusern frisch bezogene Talg wird in eigens hierzu eingerichteten Wagen in Eis gut eingelegt zur Fabrik geführt. Hier trennt man die fleischigen, blutigen und unreinen Stücke vorsichtig von den vollkommen rein weißen und benutzt nur die letzteren zur Darstellung der Kunstbutter. An Nierenfett, also vollkommen rein weißem frischem Talg liefert ein Ochse circa 28 Kilogr. Dasselbe wird geschmolzen und durch Leinwandbeutel colirt, um es von den etwa noch anhängenden Faser- und Fleischtheilen vollkommen zu befreien. Das colirte Fett wird nun erkalten gelassen, wobei der schwerstlösliche und schwerstschmelzbare Bestandtheil des Talges, nämlich das Tristearin, zuerst und zwar zwischen 50 bis 60° C. ausgeschieden wird. Die leichter schmelzbaren Bestandtheile des Talges, also jene, welche bei der genannten Temperatur nicht erstarren, das Trioleïn mit noch kleinen Mengen Tristearin und Tripalmitin, werden abgegossen. Aus 28 Kilogr. Nierenfett erhält man circa 16,5 Kilogr. des Gemenges der letzteren Fette; sie führen den Namen Oleo-Marga-

rin; man läßt sie in noch flüssigem Zustande durch hölzerne Rinnen laufen, durch welche gleichzeitig Wasser in entgegengesetzter Richtung fließt. Dadurch wird das Oleo-Magarin gewaschen und stockt zu einer gelblichen butterartigen Masse. Letztere wird schließlich mit Milch (ohne oder mit Salzzusatz) innig verarbeitet — verbuttert, wie es heißt — und liefert circa 18 Kilogr. der sogenannten Kunstbutter, die gewöhnlich in ovalen Stücken von 1/2 Kilogr. Gewicht in den Handel gebracht wird.

Die so gewonnene Kunstbutter hat ein blaßgelbes vollkommen homogenes Aussehen, schmeckt nicht im mindesten talgig oder unangenehm und zergeht im Munde gerade so wie echte Butter. Sie unterscheidet sich von letzterer durch den Mangel des die echte Butter charakterisirenden Geschmackes, durch einen niedrigern Schmelzpunkt, durch einen geringern Wassergehalt und durch eine geringere Menge von in Aether unlöslicher käsiger Materie.

Nach Boussingault beträgt der Wassergehalt einer richtig bereiteten, gut gewaschenen und getrockneten Kunstbutter 13 bis 14 Proc., während er bei der gewöhnlichen Pariser Marktbutter bis zu 18 und selbst bis zu 24 Proc. steigt. Moser fand den Wassergehalt der Kunstbutter zu 6,4 Proc. und den der Wiener Marktbutter zu 14,9 bis 20,1 Proc. Was die in Aether unlösliche käsige Materie betrifft, so fand Boussingault in reiner Butter 3,18 Proc., während er aus Kunstbutter nur 1,2 Proc. erhalten konnte. Für den Schmelzpunkt der künstlichen Butter fand Moser 28° C., für den der echten Butter 33 bis 36° C., er glaubt auch in der Bestimmung des Schmelzpunktes ein Mittel gefunden zu haben, um die künstliche Butter von der echten rasch und ohne besondere Umständlichkeiten zu unterscheiden.

Für die Unterscheidung der echten und künstlichen Butter ist demnach die Schmelzpunktsbestimmung ein gewiß nicht zu unterschätzendes Mittel; anders verhält es sich aber bei der Erkennung der Verfälschung echter Butter mit künstlicher. Für letztere ist bis jetzt kein sicheres und leicht auszuführendes Mittel gefunden worden. Wohl haben A. Angell und J. W. Gatehouse einige Anleitungen zur Untersuchung der Butter gegeben, allein sie sind theils zu umständlich, theils ungenügend. O. Kunstmann empfiehlt die zu untersuchende Butter in ein 3 Mm. breites Dochtstückchen einsaugen zu lassen, letzteres an-

zuzünden, nach 1 bis 2 Minuten die Flamme auszulöschen und die dann aus dem Dochte aufsteigenden Dämpfe auf ihren Geruch zu prüfen. Man erkenne es sofort, ob die Butter rein oder verfälscht sei, nur bei einer mit Schweinefett verfälschten Butter sei der Geruch des sich entwickelnden Dampfes weniger intensiv.

Prüfung des Bienenwachses. — Mit Rücksicht auf die neuerdings immermehr überhand nehmende Verfälschung des gelben Bienenwachses mit Fichtenharz machte E. Schmidt in der Deutsch. chem. Gesellsch. auf eine Abänderung der Donath'schen Methode aufmerksam, welche gestattet, selbst die relativ kleinsten Mengen von Fichtenharz in dem Wachse mit Schnelligkeit und Sicherheit zu entdecken.[1]) Die Ausführung ist folgende; 5 Grm. des zu untersuchenden Wachses werden in einem Kolben mit der vier- bis fünffachen Menge roher Salpetersäure (spec. Gewicht 1,32 bis 1,33) zum Sieden erhitzt und eine Minute lang darin erhalten; hierauf fügt man ein gleiches Volumen kaltes Wasser und unter Umschütteln dann so viel Ammoniak hinzu, bis die Flüssigkeit stark danach riecht. Gießt man hierauf die alkalische Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Wachs in ein cylindrisches Gefäß, so besitzt dieselbe bei reinem Wachs nur eine gelbe Farbe, bei Wachs, welches mit Harz verfälscht ist, in Folge der entstandenen Nitroprodukte, dagegen eine mehr oder minder intensive rothbraune Färbung. Da die Methode eine colorimetrische ist, so wird es sich empfehlen, gleichzeitig ein notorisch reines Wachs, welches ja in kleinen Quantitäten zum Vergleich leicht zu beschaffen und hierzu aufzubewahren ist, in analoger Weise zu behandeln und wird man dann schon bei dem Kochen mit Salpetersäure beobachten, daß bei harzhaltigem Wachs die Einwirkung eine ungleich heftigere ist, als bei dem harzfreien. Ein Zusatz von 1 Proc. Colophonium ließ sich so noch mit großer Schärfe erkennen.

Baeyer's Phtalsäurefarbstoffe.[2])

Im Jahre 1871 begann Adolf Baeyer (jetzt in München) seine Untersuchungen über die Einwirkung der Phtalsäure auf die Phenole und er erschloß hiermit nicht

[1]) Deutsche Industriezeitung 1877. S. 216.

[2]) Die von hier an folgenden Mittheilungen sind von Herrn G. Merz zusammengestellt.

nur der Wissenschaft, sondern auch der Technik ein neues ebenso umfangreiches wie interessantes und wichtiges Gebiet. Nachdem Baeyer zunächst die Grenzen desselben einigermaßen festgestellt hatte, ist er seitdem, zum Theil im Vereine mit seinen Schülern Grimm, Schraube und E. Fischer, sowie mit Heinr. Caro in Mannheim, mit dem eingehenden Studium der zahllosen einschlägigen Verbindungen beschäftigt, worüber er von Zeit zu Zeit in ausführlichen Abhandlungen Bericht erstattet. Die Technik hat diesen Untersuchungen vor Allem nicht weniger als drei Klassen wirklicher Farbstoffe zu verdanken, von denen allerdings bis jetzt nur einer, das Fluoresceïn, fabrikmäßig erzeugt wird, und zwar zum Zwecke der Ueberführung in ein Derivat desselben, in das wegen seiner seltenen Schönheit hochgeschätzte Eosin. Indirekt wird aber die Fabrikation dieses neuen Farbstoffes wahrscheinlich die Einführung noch anderer Industriezweige nach sich ziehen, insofern das eine Rohmaterial des Eosins, das Resorcin, welches seitdem im Großen aus Benzol wohlfeil dargestellt wird, den Ausgangspunkt noch für manche andere Farbstoffe und sonstige werthvolle Produkte zu bilden verspricht. Die „Resorcinfarben" werden vielleicht in nicht mehr ferner Zeit als mächtige Concurrenten der „Anilinfarben" auftreten.

Nach Baeyer verbinden sich alle Phenole wie Carbolsäure, Naphtol, Resorcin, Hydrochinon, Brenzcatechin, Pyrogallussäure u. s. w. mit einer großen Reihe mehrbasischer Säuren (auch mit Aldehyden) unter Austritt von Wasser, wenn das Gemisch entweder für sich allein, oder unter Zusatz von Schwefelsäure oder Glycerin erhitzt wird.

Die dabei entstehenden Substanzen, deren Zahl eine beinahe unbegrenzte ist, sind keine Aetherarten (Ester); einige davon sind indifferente Substanzen, andere sind nach Art der Phenole in Alkalien unter Salzbildung löslich und zwar mit intensiver Farbe, welche durch Reduction verschwindet. Baeyer bezeichnet die farbigen Körper mit — eïn, die reducirten mit — in. Einige von den in Kali mit Färbung löslichen Körpern geben, mit Schwefelsäure stark erhitzt, neue gefärbte Körper, die sich von den ersteren, so weit bekannt, dadurch unterscheiden, daß sie in alkalischer Lösung zwar reducirt aber nicht entfärbt werden.

Die Bestandtheile dieser Phenolfarbstoffe lassen sich

in zwei Gruppen theilen, in die Phenolreste einerseits und andererseits die Säuerreste, welche jene zusammenhalten oder binden. Die Phenole bilden ohne Zweifel den chromogenen Bestandtheil, da die Natur der Bindesubstanz in der Regel die Farbe gar nicht oder nur unbedeutend verändert.

Diese neuen und interessanten Farbstoffe könnten in einer Tabelle, wie folgt, eingeordnet werden:

Bindesubstanz	Chromogener Bestandtheil			
	Phenol	Naphtol	Resorcin	Pyrogallussäure u. s. w.
Phtalsäure	Phenol-Phtaleïn	—	Fluoresceïn	Galleïn
Bernsteinsäure	—	—	Malin's Substanz	—
Kohlensäure u. s. w.	Rosolsäure	—	Euxanthon	—

Es ist zu vermuthen, daß ein großer Theil der natürlichen Farbstoffe und besonders die Holzfarbstoffe ihren Platz in dieser Tabelle finden werden, und daß deren Synthese nicht schwierig auszuführen sein wird, sobald einmal die Natur der Bindesubstanz und des chromogenen Bestandtheiles festgestellt ist. Die Untersuchung des letzteren ist in den meisten Fällen durch Schmelzen mit Kali, oder Behandlung mit Salpetersäure ausführbar, das Studium der Bindesubstanz wird wohl aber größere Schwierigkeiten machen, da in den natürlichen Farbstoffen wenig beständige Glieder der Familie der Zuckerarten oder Pflanzensäuren diese Rolle zu spielen scheinen. Auch die Familie des Rosanilins wird sich nach Baeyer's Ansicht bei genauerer Untersuchung wohl dieser Klasse von Farbstoffen anschließen, da das Methyl des Toluidins in ihnen die Rolle der Bindesubstanz zu spielen und der Stickstoff ebenso Farbe erzeugend zu wirken scheint, wie der Sauerstoff in den Phenolfarbstoffen. Die Umstände, unter denen das Rosanilin und die Phenolfarbstoffe gebildet werden, sind ja auch einander ganz ähnlich, nur daß bei den einen Wasserstoff, bei den anderen Wasser entzogen wird. Jedenfalls ist durch diese Methode ein ungeheures Feld für die Synthese gewonnen, welche nicht nur Farbstoffe in unbegrenzter Zahl, son-

dern auch andere Substanzen zu liefern verspricht, welche, wie die von Hlasiwetz untersuchten Harze, beim Schmelzen mit Kali Phenole geben.

Von den Phtalsäurefarbstoffen oder Phtaleïnen, welche Baeyer aufgefunden hat [1]), mögen zunächst folgende kurz angeführt werden.

1) Phenol-Phtaleïn, $C_{20}H_{14}O_4$. Es wird eine Mischung von 10 Thl. Phenol, 5 Thl. Phtalsäureanhydrid und 4 Thl. concentrirter Schwefelsäure 10 Stunden lang auf 120° erhitzt, alsdann die erhaltene rothe Schmelze mit Wasser ausgekocht und der harzartige Rückstand in verdünnter Natronlauge gelöst. Der hierbei unlöslich bleibende Theil, welcher das Anhydrid des Phenol-Phtaleïns enthält, wird abfiltrirt. Aus der Lösung wird das Phtaleïn durch Essigsäure gefällt, etwas Salzsäure zugefügt und der erhaltene Niederschlag in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht. Das Filtrat wird mit Wasser versetzt und zum Kochen erhitzt, wobei sich das Phtaleïn als körnig krystallinisches Pulver von weißer, in der Regel gelblicher Farbe abscheidet. Aus der wässerigen Mutterlauge, sowie aus Lösungen in überhitztem Wasser scheidet es sich in größeren spießigen, triklinischen Krystallen ab.

Wenn Phtalsäureanhydrid, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}>O$, auf Phenol einwirkt, findet eine Wasserabspaltung zwischen dem Anhydridsauerstoff und je einem Benzolwasserstoff zweier Moleküle Phenol statt, während die beiden CO-Gruppen mit der freigewordenen Affinität an die Stelle der Wasserstoffatome treten, ein Vorgang, der durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}>O + 2C_6H_5(OH) = C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO.C_6H_4(OH)\\CO.C_6H_4(OH)\end{matrix}\right. + H_2O.$$

(Phenol-Phtoleïn).

Das Phenolphtaleïn ist isomer mit dem Phtalsäureäther des Phenols $= C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO.O.C_6H_5.\\CO.O.C_6H_5.\end{matrix}\right.$ Es spielt die Rolle eines zweiwerthigen Phenols, indem der Hydroxylwasserstoff

[1]) Ber. d. deusch. chem. Ges. 4; S. 457, 555, 658 u. ff.

durch Metalle ersetzbar ist. Es löst sich in Kali- oder Natronlauge als Alkalisalz mit prächtig rother Farbe, welche von der des Fuchsins durch einen auffälligen Dichroismus und zwar durch die blauviolette Farbe dünner Schichten verschieden ist, auf. Die alkalische Lösung wird durch Zinkstaub sehr leicht entfärbt; man kocht einige Minuten, übersättigt dann mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt, wäscht den Rückstand aus, erschöpft ihn noch feucht mit heißem Alkohol und erhält dann durch Zusatz von Wasser einen farblosen krystallinischen Niederschlag, das Phenol-Phtalin, $C_{20}H_{16}O_4$. Dieses löst sich in Kalilauge ohne Färbung auf, die Lösung wird langsam an der Luft, schnell durch rothes Blutlaugensalz intensiv roth gefärbt, indem Phtaleïn zurückgebildet wird. Dem bei der Darstellung dieses Phtaleïns als Nebenproduct auftretenden Phenol-Phaleïnanhydrid kommt die Formel $C_6H_4\begin{cases}CO.C_6H_4\\CO.C_6H_4\end{cases}>O$ zu.

Das Phenol-Phtaleïn ist kürzlich von E. Luck als „neuer Indicator zur Titrirung von Alkalien und Säuren" vorgeschlagen worden.[1] Dasselbe geht nämlich in verdünnter wässeriger oder angesäuerter Lösung von vollkommener Farblosigkeit durch den geringsten Ueberschuß von Alkali in intensives Purpurroth über, ohne daß, wie es bei Lakmus der Fall ist, eine Mittelfarbe störend auftritt. Dieser Empfehlung kann sich der Verfasser dieses Aufsatzes anschließen und derselbe hat das Phenolphtaleïn ganz besonders auch ebenso brauchbar wie das Curcumin gefunden zur Erkennung der geringsten Mengen von freier Säure oder freiem Alkali neben fettsauren Alkalien in alkoholischer Lösung (bei Titrirung der Fette und der Seifen). Wenn das Phtaleïn, ebenso wie das schwerer zu beschaffende Cyanin, wegen völliger Farblosigkeit in neutraler und saurer Lösung den Vorzug vor dem Curcumin verdient, so wird es doch vom letzteren durch etwas größere Empfindlichkeit übertroffen, insofern eine und dieselbe kleine Menge freies Alkali mit Curcumin in alkoholischer Lösung eine viel intensivere Färbung erzeugt, als mit dem Phenolphtaleïn. Beim Titriren fügt Luck höchstens 2 Tröpfchen einer Lösung von 1 Thl. Phtaleïn in 30 Thl. Weingeist zu je 100 Cubctm. der zu titrirenden Flüssigkeit.

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1877. S. 332.

2) Resorcin bildet beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid ohne Mitwirkung einer wasserentziehenden Substanz das bis jetzt wichtigste Phtaleïn, das Fluoresceïn, welches weiter unten ausführlicher besprochen ist.

3) Hydrochinon mit Phtalsäure und Schwefelsäure erhitzt, giebt ein rothes Phtaleïn, das in Kalilauge mit violetter Farbe löslich ist. Mit Eisenoxyd und Thonerde gebeiztes Zeug färbt es ungefähr wie Rothholz.

4) Wird Brenzcatechin mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure erhitzt, so erhält man auf Wasserzusatz eine grünliche Flüssigkeit, welche mit Kali eine schnell verschwindende blaue Färbung zeigt. Baeyer vermuthet, daß diese Substanz dem Blauholzfarbstoff ähnlich sein könnte.

5) Phloroglucin (isomer mit Pyrogallol), aus Morin dargestellt, giebt bei Zusatz von Schwefelsäure mit Phtalsäureanhydrid erhitzt, einen gelben, das Morin selbst unter gleichen Umständen einen rothen Körper.

6) Pyrogallol-Phtaleïn oder Galleïn. Erhitzt man 2 Thl. Pyrogallussäure mit 1 Thl. Phtalsäureanhydrid einige Stunden auf 190 bis 200^0 bis zum Dickwerden der Masse, so färbt sich diese bald roth und wird am Ende ganz undurchsichtig. Man löst die Schmelze in heißem Alkohol, filtrirt und verdünnt mit Wasser, wobei sich ein sehr reichlicher, stark gefärbter Niederschlag abscheidet, welcher ein neuer Farbstoff, das Galleïn, $C_{20}H_{12}O_7$, ist. Um es rein zu erhalten, braucht man nur den Niederschlag aus heißem verdünnten Alkohol umzukrystallisiren, wobei es entweder als braunrothes Pulver, oder in kleinen metallischgrünen Krystallen erhalten wird.

Seine Bildung, welche im Aeußeren die größte Aehnlichkeit mit der des Fuchsins besitzt, erklärt sich aus folgender Gleichung:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O + \underset{\text{Pyrogallol}}{2\,C_6H_3\,(OH)_3} = \underset{\text{Gallein}}{C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO.C_6H_2(OH)_2\\CO.C_6H_2(OH)_2\end{matrix}\right\rangle O} + 2H_2O.$$

Das Galleïn zeigt die angegebene Zusammensetzung nach dem Trocknen bei 180^0, während es aus wässeriger Lösung gefällt, noch ein Molekül Wasser enthält; es ist daher als das Anhydrid des Phtaleïns zu bezeichnen.

Das Galleïn ist im auffallenden Lichte braunroth, in durchfallendem blau; beim Eintrocknen einer Lösung zeigt es einen grüngelben Metallglanz. Mit Salpetersäure oxydirt liefert es neben Oxalsäure reichliche Mengen von Phtalsäure. In heißem Wasser ist es mit rother Farbe schwer, in Alkohol leicht mit dunkelrother Farbe löslich. Kalilauge löst es mit prachtvoll blauer, nach einiger Zeit mißfarbig werdender, Ammoniak mit violetter Farbe. Mit Thonerde und Eisenoxyd gebeiztes Zeug färbt sich mit Galleïn ähnlich wie mit Rothholz, nur etwas blauer, an. Die Farben stehen in der Mitte zwischen denen des Roth- und Blauholzes, in Beständigkeit und Schönheit gleichen sie aber dem ersteren mehr. Vergleicht man nun die Eigenschaften des Galleïns mit denen des Hämateïns, so zeigt sich die größte Uebereinstimmung, so daß kaum zweifelhaft ist, daß das Galleïn das erste künstlich dargestellte Glied der Gruppe der Holzfarbstoffe ist.

Kocht man Galleïn mit viel Wasser unter Zusatz von Zink und verdünnter Schwefelsäure, so verwandelt sich nach einiger Zeit die dunkle Farbe der Flüssigkeit in eine hellrothe. Nach dem Abfiltriren von etwas darin gebildetem Harz ist die Flüssigkeit vollständig klar, trübt sich aber nach und nach und es scheiden sich Oeltropfen ab, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarren, später schießen braunrothe Krystalle an. Uebergießt man diese mit wasserfreiem Aether, so lösen sie sich mit großer Leichtigkeit, nach wenigen Minuten scheiden sich indeß aus der dunkeln Flüssigkeit große, glänzende, farblose Krystalle ab, die nur schwierig in Aether löslich sind, an der Luft porzellanartig werden und zu einem röthlichen Pulver zerfallen. Aus einer wässerigen Lösung von Pyrogallussäure gelingt die Umkrystallisation besser und man erhält den neuen Körper, das Gallin, $C_{20}H_{18}O_7$, in schönen glänzenden Rhomboedern und Prismen, die beinahe ganz farblos sind, weil das Galleïn durch Pyrogallussäure in Lösung erhalten wird. Das Gallin färbt sich sowohl in wässeriger Lösung, als in fester Form sehr leicht roth und ist unbeständiger, als das Hämatoxylin, mit dem es übrigens die größte Aehnlichkeit besitzt. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich und scheidet sich daraus bei schnellem Erkalten in Oeltropfen, bei langsamem in großen Krystallen ab; in Alkohol ist es leicht löslich. Das Zerfallen und Trübwerden der Krystalle erinnert an das Verhalten des Hämatoxylins, ebenso der

Geschmack, der anfangs angenehm, später abstringirend ist. Gallin färbt gebeiztes Zeug wie Gallein.

Erhitzt man Gallein mit 20 Thl. concentrirter Schwefelsäure auf 200 ° C., so verwandelt sich die rothbraune Farbe der Lösung nach einiger Zeit in eine grünlich-braune. Das Ende der Reaction wird daran erkannt, daß eine Probe, mit Wasser erwärmt, dunkle Flocken bildet, ohne daß die Flüssigkeit gefärbt erscheint. Bei diesem Zeitpunkte gießt man die Masse in viel Wasser und wäscht den voluminösen, beinahe schwarzen Niederschlag mit heißem Wasser aus. Dieser besteht nun aus Coerulein, $C_{20}H_{10}O_7$, und trocknet zu einer spröden bläulich-schwarzen Masse ein, die beim Drücken etwas Metallglanz annimmt. Das Coerulein ist in Wasser, Alkohol und Aether äußerst wenig, in Essigsäure leichter mit schmuzig grüner Farbe, in heißem Anilin hingegen sehr leicht mit prachtvoll indigblauer löslich. Eine solche, mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung färbt Wolle indigblau. Das Coerulein löst sich in Alkalien mit schön grüner an der Luft haltbarer Farbe; diese Lösung giebt mit den Erden grüne Lacke. Mit Thonerde gebeiztes Zeug kann damit grün, mit Eisenoxyd gebeiztes braun gefärbt werden; diese Farben ertragen das Seifen sehr gut und scheinen an Beständigkeit mit den Krappfarben zu wetteifern. Durch Reductionsmittel wird das Coerulein in Coerulin übergeführt, das sich mit gelber Farbe in Aether löst und in dieser Lösung eine schön grüne Fluorescenz zeigt. Am leichtesten wird das Coerulein durch Ammoniak und Zinkstaub reducirt, die grüne Flüssigkeit färbt sich beim Erwärmen gelbroth, oxydirt sich aber an der Oberfläche sofort wieder, so daß die rothe Flüssigkeit mit grünen Blasen bedeckt wird. Das Lokao der Chinesen bietet mit dem Coerulein in vielen Beziehungen Aehnlichkeit dar. Es ist auch blau, giebt einen grünen Thonerdelack und reducirt sich mit Ammoniak und Zinkstaub zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die an der Luft wieder grün wird.

Das Fluorescein und das Eosin.

Das Phtalein des Resorcins, das Fluorescein, wurde 1871 von Baeyer entdeckt und beschrieben (a. a. O.) und erregte durch die prachtvolle Fluorescenz seiner alkalischen

Lösung, sowie seine Eigenschaft als gelber Farbstoff, alsbald besondere Aufmerksamkeit.

Im Herbst 1873 traf Baeyer mit Heinrich Caro in Mannheim das Uebereinkommen, das Fluoresceïn in Bezug auf seine Verwendung als Farbstoff gemeinschaftlich weiter zu untersuchen und schon nach wenigen Tagen fand Caro in dem gebromten Derivat desselben (Tetrabromfluoresceïn) einen schönen Rosafarbstoff, dessen Einführung in die Technik der Entdecker sich versprach. Auf Veranlassung Baeyer's beschäftigte sich nun Emil Fischer mit der genaueren Untersuchung des Fluoresceïns und seine Arbeiten über das Diacetyl- und Dibenzoylfluoresceïn, über das Chlorid, das Reductionsprodukt und die Schwefelsäureverbindung, sowie über das Orcinphtaleïn sind im Auszuge in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 7. S. 1211 mitgetheilt.

Während dessen verfolgte Caro die Aufgabe, welche er sich gestellt, mit unermüdlichem Eifer; er besiegte die Schwierigkeiten, welche die fabrikmäßige Darstellung der Rohmaterialien bot, fand in der Bereitung des Kaliumsalzes des Tetrabromfluoresceïns eine zweckmäßige Reinigungsmethode nnd zugleich eine passende Form für die Verwendung und setzte so die „Badische Anilin- und Sodafabrik" schon im Sommer 1874 in den Stand, dieses Salz unter dem Namen Eosin (von ἕως, Morgenröthe) in den Handel zu bringen. Wegen des ungenügenden Patentschutzes in Deutschland wurde beschlossen, die Natur des Farbstoffes geheim zu halten. Da tauchte im December 1874 in einer Correspondenz R. Gnehm's aus Zürich in den Berichten d. d. ch. Ges. die erste Schilderung der Eigenschaften des Eosins und die Bemerkung auf, daß dasselbe wahrscheinlich mit Baeyer's Phtalsäurefarbstoffen verwandt sei und im Januar 1875 erschienen die Notizen A. W. Hofmann's (siehe unten) über die chemische Constitution des Eosins, wodurch das bis dahin bewahrte Geheimniß der Oeffentlichkeit überliefert ward. Im vorigen Jahre erschien endlich eine ausführlichere erste Abhandlung Baeyer's „über die Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen" [1]), worin, allerdings von rein wissenschaftlichem Standpunkte aus, das Fluoresceïn

[1]) Annalen der Chemie, 183. S. 1 u. ff.

nebst Derivaten, also auch das Eosin, sehr eingehend besprochen sind. Im Nachstehenden findet sich Einiges von allgemeinerem Interesse aus dieser Abhandlung zusammengestellt und daran schließt sich dasjenige, was über die Fabrikation und die Verwendung des Eosins bekannt gemacht ist.

Darstellung des Fluoresceïns. — Zu diesem Zwecke erhitzt man ein Gemenge von 5 Thln. Phtalsäureanhydrid und 7 Thln. Resorcin im Oelbade auf 195 bis 200°. Nach einiger Zeit fängt die Masse an, durch Entweichen von Wasserdämpfen aufzuschäumen, und schließlich wird sie fest, was bei kleineren Mengen nach 2—3, bei größeren nach 6—8 Stunden eintritt. Wenn das angewendete Resorcin rein ist, findet die Reaction ganz glatt nach der Gleichung

$$C_8H_4O_3 + 2C_6H_6O_2 = \underset{\text{(Fluoresceïn)}}{C_{20}H_{12}O_5} + 2H_2O$$

statt, und es können beliebig große Mengen in Arbeit genommen werden, während unreines Resorcin oft große Mengen harziger Nebenprodukte liefert. Die Reaction ist beendet, wenn die Masse trocken geworden ist; man zerkleinert sie und kocht sie mit Wasser aus.

Das so gewonnene rohe Fluoresceïn wird hierauf mit Alkohol gewaschen, welcher harzige, von den Verunreinigungen des Resorcins herrührende Nebenprodukte, aber auch einen Theil des Fluoresceïns auflöst, während der größte Theil des letzteren als rothes Pulver zurückbleibt. Das in Alkohol leicht lösliche Fluoresceïn ist, wie es scheint, von dem schwer löslichen verschieden, möglicherweise damit isomer, indessen fehlt noch die genauere Untersuchung. Zum Umkrystallisiren des Fluoresceïns löst man es in verdünnter Natronlauge, fällt mit verdünnter Schwefelsäure und extrahirt mit Aether, welcher das hydratische Fluoresceïn mit größter Leichtigkeit aufnimmt. Die ätherische Lösung wird mit etwas absolutem Alkohol versetzt und der Aether abdestillirt, worauf sich das Fluoresceïn in dunkelrothen Krystallkörnern und Krusten abscheidet.

Eine andere Methode der Reinigung besteht darin, daß man Fluoresceïn mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge verdünnter Natronlauge kocht, wobei die Verunreinigungen durch das Fluoresceïn größtentheils ausgefällt werden. Ist das Fluoresceïn sehr verunreinigt, so kann man auch die Lösung in

Natronlauge mit Chlorcalcium versetzen, den entstandenen dunkelbraunen Niederschlag abfiltriren, darauf den Kalk durch phosphorsaures Natron fällen, nochmals von dem braun gefärbten phosphorsauren Kalk abfiltriren und endlich das Fluoresceïn aus der Flüssigkeit vermittelst Säure abscheiden.

Eigenschaften des Fluoresceïns. — Das Fluoresceïn wird aus alkalischer Lösung durch Säuren als gelber amorpher flockiger Niederschlag gefällt, der beim Erwärmen, beim Trocknen oder auch schon beim Stehen unter der Flüssigkeit sich in ein gelbrothes, fein krystallinisches Pulver verwandelt und es hat in dieser Form die Zusammensetzung: $C_{20}H_{12}O_5 + H_2O$. Aus Alkohol krystallisirt es als ein dunkelrothes Pulver von der Formel $C_{20}H_{12}O_5$. Es ist nicht flüchtig und nicht ohne Zersetzung schmelzbar; bis 280° bleibt es unverändert, über 290° bräunt es sich und zersetzt sich schließlich völlig unter Entweichen von Wasser und braunen aromatisch riechenden Dämpfen, während viel glänzende Kohle zurückbleibt. In kaltem Wasser ist es fast nicht, in heißem sehr wenig mit gelber Farbe, in angesäuertem reichlicher löslich; beim Abkühlen scheidet es sich in gelben Flocken wieder aus. Frisch gefällt ist es in Alkohol und Aether sehr leicht, krystallisirt dagegen schwer löslich. Aus heißer alkoholischer Lösung scheidet es sich in dunkelrothen Krystallkörnern aus, beim langsamen Verdunsten der Lösung in Holzgeist in hellgelben Prismen (wahrscheinlich Methylalkohol enthaltend). Warmer Eisessig löst es ziemlich leicht, Benzol und Chloroform aber kaum. Die ätherische Lösung ist hellgelb, ohne Fluorescenz. Die alkoholische Lösung ist gelbroth und fluorescirt grün. Das Fluoresceïn ist ein wirklicher Farbstoff und färbt Seide und Wolle ächt gelb mit einem Stich ins Röthliche; zu den Beizen hat es keine Verwandtschaft. Das Färben geschicht in einem mit Essigsäure versetzten Bade, in welches eine alkalische Fluoresceïnlösung eingetröpfelt wird.

Salze des Fluoresceïns. Das Fluorescëin ist eine sehr schwache Säure; giebt nicht gut charakterisirte, nicht krystallisirbare Salze und verhält sich in Bezug auf Salzbildung wie ein Phenol. Es löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien leicht. Die Lösung ist im concentrirten Zustand dunkelroth ohne Fluorescenz, beim Verdünnen wird sie im durchfallenden Licht gelbroth und zuletzt gelb und zeigt dabei eine prachtvolle gelblich=

grüne Fluorescenz, welche sehr viel Aehnlichkeit mit der des Uranglases hat und von Hagenbach [1]) ausführlicher beschrieben worden ist. Es gewährt einen herrlichen Anblick, wenn man die Lösung in ein großes mit Wasser gefülltes Gefäß tropfenweise eingießt und von oben hineinsieht. Die Fluoroscenz erhält sich übrigens noch bei sehr starker Verdünnung, wenn die Flüssigkeit im durchfallenden Licht schon längst farblos geworden ist und ertheilt dem Wasser einen grünlichen Schimmer, der an die Färbung mancher Alpenseeen erinnert. Die concentrirte Lösung läßt nur rothes und gelbes Licht hindurch, die verdünnte zeigt im Absorptionsspectrum des durchfallenden Lichtes einen starken breiten Streifen im Grün. Auf Zusatz einer Säure wird die hinreichend stark verdünnte, aber noch röthlich gelbe Lösung rein gelb, ohne einen Niederschlag zu geben, zeigt nur noch sehr schwache gelbgrüne Fluorescenz und keine besonderen Erscheinungen im Absorptionsspectrum.

Die von Krüger vorgeschlagene Anwendung des Fluoresceïns als Indicator beim Titriren von Säuren und Alkalien ist nach E. Luck (a. a. O.) und dem Verf. d. A. nicht zu empfehlen, da die stärkere Fluorescenz bei Eintritt der alkalischen Reaction nicht scharf contrastirt mit dem Aussehen der noch schwachsauren Lösung und da die Fluorescenz außer durch freies Alkali auch noch durch andere Stoffe hervorgerufen wird.

Das Ammoniaksalz des Fluoresceïns ist sehr unbeständig. Die Alkalisalze lösen sich in Alkohol mit ähnlichen Erscheinungen wie in Wasser. Kalk, Baryt und Magnesia fällen Fluoresceïn nicht. Die Verwandtschaft zu Thonerde ist sehr gering. Schwermetallsalze geben mit einer alkalischen Fluoresceïnlösung gelbrothe, zum Theil beständigere Niederschläge; zu den letzteren gehören das Blei- und Silbersalz.

Die Farbenerscheinungen der alkalischen Lösung des Fluoresceïns gestatten nach E. Fischer [2]), die geringsten Spuren von Resorcin auch bei Gegenwart anderer Phenole mit Sicherheit nachzuweisen. Zu diesem Zwecke erhitzt man die Probe mit einem Ueberschuß von Phtalsäureanhydrid

[1]) Pogg. Annal. **146**, 399.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 1874. S. 1211.

in einem Reagensrohr einige Minuten bis nahe zum Kochen des Phtalsäureanhydrids. Von den Phenolen, die sich vom Benzol und seinen Homologen ableiten, geben unter diesen Umständen nur Resorcin, Pyrogallol und Phloroglucin Veranlassung zur Entstehung gefärbter Verbindungen; bleibt die Masse daher nahezu farblos, so sind diese drei Substanzen ausgeschlossen, färbt sie sich gelbroth, so können sie zugegen sein. Löst man nun die Schmelze in verdünnter Natronlauge, so zeigt sich bei der geringsten Spur von Resorcin eine grüne Fluorescenz, während Pyrogallussäure eine blaue und Phloroglucin eine rothe Lösung ohne die geringste Fluorescenz geben. Sollte bei Gegenwart von viel Pyrogallol die dunkele Farbe der Lösung störend sein, so kann man diesem Uebelstande durch vorsichtigen Zusatz von Chamäleonlösung abhelfen, welche Galleïn sofort, Fluoresceïn aber nur sehr langsam zerstört. —

C o n s t i t u t i o n d e s F l u o r e s c e ï n s. Analog der oben besprochenen Bildung von Phenolphtaleïn und Galleïn ist auch die Einwirkung des Phtalsäureanhydrids auf das Resorcin aufzufassen und man kann die Bildung des Fluoresceïns durch folgende Formelgleichung veranschaulichen:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\!\!>O + 2\,C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CO.\ C_6H_3\overline{}OH\\ \qquad\quad >O\\CO.\ C_6H_3\underline{}OH\end{cases}$$
$$+\ 2\,H_2O.$$

Das Fluoresceïn ist hiernach nur das Anhydrid des wirklichen Phtaleïns, welchem die Formel $C_6H_4\begin{cases}CO.\ C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\\CO.\ C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\end{cases}$ beigelegt werden könnte. Der Uebergang in das Letztere, also die Aufnahme von 1 Mol. Wasser unter Sprengung der Anhydridbindung zwischen den beiden Resorcinmolekülen vollzieht sich beim Erhitzen des Fluoresceïns mit concentrirter Natronlange, wobei sich die Flüssigkeit d u n k e l v i o l e t t färbt. Durch Säuren fällt hieraus ein gelber Niederschlag, der sich in Lauge wieder mit violetter Farbe löst. Verdünnt man aber die alkalische Lösung, so zeigt sie, besonders schnell beim Erwärmen, wieder das Aussehen einer alkalischen Fluoresceïnlösung (s. oben) und durch Säuren wird wieder unverändertes Fluoresceïn abgeschieden.

Das Fluoresceïn kann also ohne zu zerfallen, ein Molekül Wasser aufnehmen.

Die Leichtigkeit, mit der die Anhydridbildung zwischen zwei Molekülen eines phenolartigen Körpers stattfindet, ist bei allen Phtaleïnen zu beobachten, ja einige derselben sind nur in der Anhydridform bekannt.

Die zunächst aus synthetischen Vorgängen gewonnene Ansicht von der Constitution des Fluoresceïns wird durch die in Baeyer's Abhandlung niedergelegten analytischen Untersuchungen in allen Stücken bestätigt. In der Formel des Anhydrides kann man drei Zonen unterscheiden, nämlich den Benzolkern der Phtalsäure, die CO-Gruppen und endlich die beiden Resorcinreste. Das Benzol der Phtalsäure führt im Fluoresceïn ein sehr verstecktes Dasein, in allen beschriebenen Reactionen kommt es nicht zur Wirkung. Die CO-Gruppen spielen ebenfalls eine untergeordnete Rolle, vermuthlich weil sie sehr fest gebunden sind. Dagegen liefern die Resorcinreste zahlreiche Derivate.

Das Fluoresceïn enthält zwei Hydroxylgruppen, welche den Charakter des Phenolhydroxyls besitzen. So läßt sich der Wasserstoff der Hydroxyle durch Metalle, durch Säureradicale und durch Alkoholradicale ersetzen; beim Erhitzen von Fluoresceïn mit Essigsäureanhydrid bildet sich Diacetylfluoresceïn, beim Erhitzen mit Benzoylchlorid entsteht Dibenzoylfluoresceïn. Das durch Mischen von überschüssigem Fluoresceïn mit Kalilauge zu erhaltende Kalisalz liefert beim Erhitzen mit Aethylbromid das Monoäthylfluoresceïn, während man die entsprechende Diäthylverbindung aus Fluoresceïnsilber und Aethylbromid gewinnt. Das Chlorid des Fluoresceïns, welches durch Ersetzen der Hydroxylgruppen durch Chlor entsteht, bildet sich leicht mit Hülfe von Phosphorpentachlorid.

In dem Benzol eines jeden Resorcinrestes befindet sich außer einem Hydroxyl noch eine CO-Gruppe und der Anhydridsauerstoff. Wir haben es hier also gewissermaßen mit einem zweifach substituirten Phenol zu thun, in welchem die substituirenden Gruppen, wie die Erfahrung lehrt, keine sauermachenden Eigenschaften besitzen. Das Fluoresceïn ist demnach in dieser Beziehung ein doppeltes Phenol. Da nun ein Hydroxyl in jedem Benzol enthalten ist und außerdem zwei Wasserstoffatome durch beständige Gruppen ersetzt sind, so ist es erklärlich, daß es

von Oxydationsmitteln nicht leicht angegriffen wird. Das Fluoresceïn wird von concentrirter Salpetersäure in der Kälte und von verdünnter selbst in der Wärme nicht verändert, und es trägt im Allgemeinen den Charakter eines sehr beständigen Körpers. Von rauchender Jodwasserstoffsäure wird es selbst bei 250° nicht angegriffen; Chlor wirkt aber zerstörend darauf ein. Concentrirte Schwefelsäure löst das Fluoresceïn langsam schon in der Kälte, rascher beim gelinden Erwärmen mit dunkelrother Farbe. Durch Zusatz von Wasser werden gelbe Flocken ausgeschieden von anscheinend unverändertem Fluoresceïn; dieselben sind jedoch theilweise eine Verbindung von Fluoresceïn mit Schwefelsäure. Auch beim Erhitzen wirkt Schwefelsäure im Ueberschuß zunächst nur in der angegebenen Weise ein, beim längeren Sieden und nachherigen Zusatz von Wasser erhält man aber eine Substanz, welche reich an Farbenerscheinungen ist und ihrem Verhalten nach als das Coeruleïn des Resorcins zu bezeichnen ist.

Beim Schmelzen von Fluoresceïn mit Natronhydrat spalten sich nacheinander zwei Mol. Resorcin ab; es bildet sich zunächst Monoresorcinphtaleïn $C_6H_4 \begin{cases} CO.\ C_6H_3 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases} \\ CO\ OH \end{cases}$ und bei weiterer Einwirkung Phtalsäure, welche aber zu gleicher Zeit durch Verlust von Kohlensäure in Benzoesäure übergeht.

Erwärmt man Fluoresceïn mit Natronlauge und Zinkstaub, so wird die Flüssigkeit farblos und Säuren veranlassen eine weiße Trübung. Aether nimmt daraus leicht das Reductionsprodukt des Fluoresceïns, das Fluorescin, auf, welches beim Verdunsten des Aethers als farbloser firnißartiger Rückstand hinterbleibt, sich farblos in Alkalien auflöst, und in dieser Lösung langsam schon an der Luft, sofort durch Oxydationsmittel in Fluoresceïn übergeht.

Substitutionsprodukte des Fluoresceïns. In Bezug auf Bildung von Substitutionsprodukten verhält sich das Fluoresceïn ähnlich dem Phenol oder Resorcin. Die Wasserstoffatome der Resorcinreste werden leicht substituirt und zwar besonders leicht durch je zwei negative Gruppen (NO_2, Br), weil das Resorcin vorzugsweise dreifache Substitutionsprodukte giebt, hier aber ein Platz schon von einer CO-Gruppe eingenommen

ist. So erklärt sich die Neigung des Fluoresceïns, zweifache oder vierfache Substitutionsprodukte zu bilden. Dieselben zeigen im Allgemeinen das chemische Verhalten des Fluoresceïns, nur sind die Eigenschaften der einzelnen Derivate meistens besser ausgeprägt und gestatten deshalb eine schärfere Untersuchung. In diesem besonders eingehend behandelten Capitel der Baeyer'schen Abhandlung begegnen wir einer größeren Anzahl durch Farbenerscheinungen ausgezeichneter Derivate, unter denen durch ihre schöne Farbe und Eigenschaften als Farbstoffe die Brom- und Jodverbindungen am Bemerkenswerthesten sind. Wir müssen uns hier mit der Auswahl des interessantesten Gegenstandes begnügen.

Tetrabromfluoresceïn (Eosin). Fügt man 1 Mol. Brom zu 1 Mol. Fluoresceïn, welches in Eisessig oder Alkohol suspendirt ist, so löst sich sofort alles mit brauner Farbe auf. Die Erscheinung beruht wahrscheinlich auf der Bildung einer additionellen Verbindung, da bei genügender Concentration nach einiger Zeit ein in kaltem Eisessig schwer lösliches Substitutionsprodukt (wahrscheinlich das einfache) sich ausscheidet. Setzt man 2 Mol. Brom hinzu, so bildet sich Dibromfluoresceïn, bei Anwendung von 4 Mol. Brom Tetrabromfluoresceïn. Ein Tribromfluoresceïn scheint sich unter diesen Bedingungen nicht zu bilden, es wurde wenigstens bei Anwendung von 3 Mol. Brom nur ein Gemenge des zwei- und vierfachen Substitutionsproduktes erhalten.

Die Bildung und Constitution des Tetrabromfluoresceïns wird möglicherweise durch folgende Gleichung richtig ausgedrückt:

$$C_6H_4\begin{cases}CO.\ C_6H_3 \overset{\displaystyle OH}{\diagdown} \\ \quad\quad\quad\quad >O \\ CO.\ C_6H_3 \underset{\displaystyle OH}{\diagup}\end{cases} + 4\,Br_2 =$$

$$C_6H_4\begin{cases}CO.\ C_6HBr_2 \overset{\displaystyle OH}{\diagdown} \\ \quad\quad\quad\quad\quad >O \\ CO.\ C_6HBr_2 \underset{\displaystyle OH}{\diagup}\end{cases} + 4\,HBr.$$

Die Bereitung desselben geschieht, je nachdem Eisessig oder Alkohol als Lösungsmittel verwendet wird, folgendermaßen. a) 1 Mol. Fluoresceïn wird mit der vierfachen Menge Eisessig gemischt und eine zwanzigprocentige Lösung von 4 Mol. Brom in Eisessig hinzugefügt. Nach einigem Stehen krystallisirt das Tetrabromfluoresceïn in gelbrothen Krystallen aus. b) Man

trägt die berechnete Menge Brom unter Vermeidung zu starker Erhitzung in das Gemenge von Alkohol und Fluoresceïn ein. Verfährt man dabei zu langsam, so krystallisirt Dibromfluoresceïn aus, welches sich dadurch der weiteren Einwirkung des Broms entzieht. Gereinigt wird das Tetrabromfluoresceïn am besten durch Vermittelung des Kalisalzes. Aus der wässerigen Lösung des unkrystallisirten Salzes fällen Mineralsäuren das reine Tetrabromfluoresceïn als rothgelben amorphen Niederschlag; dieser wird getrocknet, zerrieben und durch längeres Kochen mit der sechzigfachen Menge absoluten Alkohols gelöst; man distillirt den Alkohol ab, bis reichlich Krystalle sich ausscheiden und läßt erkalten, wobei noch weitere Ausscheidung stattfindet; oder man schüttelt die mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung des Tetrabromfluoresceïnkaliums mit Aether, welcher die frisch gefällte Substanz leicht aufnimmt, destillirt einen Theil des Aethers ab und läßt verdunsten.

Eigenschaften. Das auf die eine oder die andere Weise krystallisirt erhaltene Tetrabromfluoresceïn ist in Alkohol bedeutend schwerer löslich, als das amorphe. Die Lösung ist rothgelb und fluorescirt nicht; die geringste Spur von Alkali ruft aber eine grünlichgelbe Fluorescenz hervor. In siedendem Eisessig ist es mit derselben Farbe sehr wenig löslich, in Chloroform und Benzol fast unlöslich; in Wasser ist sowohl das krystallisirte, wie amorphe fast gar nicht löslich.

Die eben beschriebenen, aus Alkohol erhaltenen Krystalle bestehen aus einer Verbindung von 1 Mol. Tetrabromfluoresceïn mit 1 Mol. Alkohol, welcher bei 100° entweicht. Alkoholfreie Krystalle erhält man in folgender Weise: man versetzt eine siedende alkoholische Lösung mit so viel Wasser, daß eine bleibende Trübung entsteht, fügt etwas Salzsäure hinzu und erhitzt von Neuem bis zum Sieden; die Flüssigkeit klärt sich auf und es beginnt eine reichliche Ausscheidung von mattfleischfarbenen Krystallen, welche aus reinem Tetrabromfluoresceïn bestehen und die Formel $C_{20}H_8Br_4O_5$ haben.

Zum Zwecke der Demonstration läßt sich die Bildung von Tetrabromfluoresceïn durch Zufügen von Bromwasser zu einer alkoholischen Lösung von Fluoresceïn und nachheriges Neutralisiren mit Alkali zeigen. Auch auf einem Faserstoff kann dieser Uebergang geschehen. Seide, welche mit Fuoresceïn gelb ge-

färbt ist, färbt sich in Bromdampf oder in verdünntem Bromwasser roth.

Salze. Das Tetrabromfluoresceïn ist eine ziemlich starke zweibasische Säure; die Salze werden zwar durch Mineralsäuren zersetzt, durch Essigsäure aber nur unvollkommen. Es entspricht dies ganz der oben aufgestellten Formel für das Fluoresceïn, indem die beiden darin angenommenen Hydroxyle, welche einen phenolartigen Charakter haben, durch den Eintritt von vier Bromatomen stark saure Eigenschaften bekommen. Die Salze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich, die der Erden schwer und die der schweren Metalle fast unlöslich. Das Tetrabromfluoresceïnkalium erhält man durch Zusammenbringen von überschüssigem Tetrabromfluoresceïn mit Kalilauge; nach dem Abfiltriren wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade stark concentrirt und zur Krystallisation gestellt. Es scheidet sich dabei die Kaliumverbindung in zusammengewachsenen, undeutlich ausgebildeten meist prismatischen undurchsichtigen Krystallen aus, welche eine blaue und gelbgrüne Oberflächenfarbe besitzen. Dies ist das unter dem Namen „wasserlösliches Eosin“ bekannte Handelsprodukt und die Zusammensetzung desselben entspricht der Formel $C_{20}H_6Br_4O_5K_2 + 6\,H_2O$. Zum Umkrystallisiren verfährt man am besten so, daß man 100 Thle. Kalisalz in 50 Thle. Wasser unter gelindem Erwärmen löst, mit 100 Thln. Alkohol versetzt, filtrirt und stehen läßt. Man erhält hierdurch Krystalle mit 5 Mol. Wasser, prachtvolle große zusammengewachsene Blätter, welche im durchfallenden Lichte roth sind und eine blaue und gelbgrüne Oberflächenfarbe besitzen; ihr Pulver ist roth. Beim schnellen Eintrocknen der wässrigen Lösung bleibt das Eosin als amorpher Firniß mit sehr lebhaft gelbgrünem Metallglanz zurück. Das Salz ist in 2 Thln. Wasser löslich, von absolutem Alkohol wird es schwer aufgenommen. (Nach Dépierre in Rouen [1]) löst sich 1 Thl. Eosin in 2,6 Thln. kaltem und in 2,2 Thln. heißem Wasser und in 11 Thln. kaltem Weingeist.) Die concentrirte wässrige Lösung ist dunkelgelbroth, in dünnen Schichten rosa, ohne Fluorescenz; in verdünnterem Zustande ist sie rothgelb mit stark grünlichgelber Fluorescenz, bei sehr starker Verdünnung zeigt sich auch bei dicken Schichten

---

[1]) Wagner's Jahresbericht 1875. S. 982.

im durchfallenden Licht die eigenthümliche Rosafärbung mit verhältnißmäßig starker grüner Fluorescenz. Das Absorptionsspectrum der äußerst verdünnten Lösung zeigt einen breiten schwarzen Streifen in Grün. Die Fluorescenz zeigt sich nach Dépierre noch an einer Lösung von 1 Mgr. Eosin in 1 Liter Wasser sehr deutlich. Die alkoholische Lösung zeigt ähnliche Farbenerscheinungen, nur mit viel stärkerer Fluorescenz. Setzt man zu einer verdünnten wässrigen oder alkoholischen Lösung eine Mineralsäure, so verschwindet das Spectrum des Kalisalzes, bei Anwendung von Essigsäure bleibt es aber bestehen. Ebenso fällt Essigsäure aus einer concentrirten wässrigen Lösung das Tetrabromfluoresceïn nur sehr unvollständig. (Durch Mineralsäuren, wie auch durch überschüssige Essigsäure verschwindet das charakteristische Rosa der dünnen Schichten sowie die Fluorescenz. D. Verf.) Eine Lösung von 1 Thl. des wasserhaltigen Kalisalzes in 150 Thln. Wasser giebt mit Quecksilberchlorid sogleich, mit Calcium- und Barytumchlorid beim schnellen Einkochen krystallinische Ausscheidungen, mit Silber- und Bleisalzen amorphe rothe und mit Alaun, Zinkvitriol, Zinnchlorür u. A. rothgelbe amorphe Niederschläge, deren schöne Farbe dieselben zur Verwendung als Farblacke geeignet erscheinen läßt. (Versetzt man eine Lösung von Eosin mit Alaun, so entsteht ein feurig-gelbrother Niederschlag des Aluminiumsalzes und diese trübe Flüssigkeit zeigt das Rosa der dünnen Schichten in viel stärkerer brillanter Weise; daß dies vom Niederschlag verursacht wird, zeigt sich beim Filtriren, wobei ein nur ganz blaß gefärbtes Filtrat erhalten wird. Die Farbe des letzteren ist auch kaum dunkler, wenn man die siedende Flüssigkeit filtrirt und es zeigt sich hierdurch auch die geringe Löslichkeit des Thonerdesalzes. D. Verf.)

A e t h e r d e s T e t r a b r o m f l u o r e s c e ï n s. — Hiervon sei nur Einiges mitgetheilt. Der Hydroxylwasserstoff des Tetrabromfluoresceïns kann durch Alkoholradicale theilweise oder vollständig ersetzt werden und so bilden sich saure und neutrale Aether und zwar merkwürdigerweise zwei isomere saure Aether, ein rother und ein farbloser. Das r o t h e M o n o ä t h y l t e t r a b r o m f l u o r e s c e ï n oder E r y t h r i n $= C_{20}H_6Br_4O_3\begin{cases}OC_2H_5\\OH\end{cases}$ gewinnt man bei der Einwirkung von Aethylbromid oder besser

von ätherschwefelsaurem Kali auf Tetrabromfluoresceïnkalium unter Einhaltung des berechneten Mengenverhältnisses. Das Erythrin, sowie sein Salz, das Erythrinkalium,

$$C_{20}H_6Br_4O_3\begin{cases}OC_2H_5,\\OK\end{cases}$$

sind dem Eosin ähnliche Farbstoffe; der Hauptunterschied in optischer Beziehung ist das reichlichere Auftreten von violetten Tönen in der verdünnten Lösung; dem entsprechend färben sie auch Wolle und Seide mehr violett als Eosin. Das farblose Monäthyltetrabromfluoresceïn bildet sich neben dem Diäthyläther, wenn Jodäthyl auf Tetrabromfluoresceïnsilber einwirkt. Der Diäthyläther kann auch aus dem rothen Erythin und Aethylbromid erhalten werden. Die Existenz zwei isomerer Monäthyläther beweist, daß die beiden Hydroxylgruppen nicht dieselbe Stellung haben; ob diese Verschiedenheit auf dem unsymmetrischen Eintritt der vier Bromatome, oder auf einer unsymmetrischen Structur des Fluoresceïns selbst beruht, muß dahingestellt bleiben. Wenn das letztere der Fall sein sollte, so müßte die Phtalsäure in verschiedener Weise in die Resorcinmoleküle eingreifen und es würde dadurch auch die Entstehung eines isomeren Fluoresceïns, welches den in Alkohol leicht löslichen Theil des Rohfluoresceïns ausmacht, seine Erklärung finden.

Das Monomethyltetrabromfluoresceïn (Methylerythrin) gleicht in seinem Verhalten durchaus der entsprechenden Aethylverbindung. Durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit Tetrabromfluoresceïn erhält man Acetyltetrabromfluoresceïn.

Wirkung der Alkalien auf Eosin. — Ueberschüssige Alkalien verändern das Eosin leicht. Beim Erhitzen mit concentrirter Natronlauge geht die gelbrothe Lösung durch schmutziges Violett in intensives Blau über, welchem später Grün, Rothbraun und Hellgelb folgen. Die dabei stattfindenden Vorgänge entsprechen ganz dem Verhalten des Fluoresceïns unter gleichen Bedingungen, nur geschehen sie bereits bei 100°. Es wird zuerst 1 Mol. Wasser aufgenommen und dann 1 Mol. gebromtes Resorcin abgespalten:

a) $C_{20}H_8Br_4O_5 + H_2O = C_{20}H_{10}Br_4O_6$

$$b)\quad C_6H_4\begin{cases}CO.C_6HBr_2(OH)_2\\CO.C_6HBr_2(OH)_2\end{cases}+H_2O=C_6H_4\begin{cases}CO.C_6HBr_2(OH)_2\\COOH\end{cases}$$

Hydrat des Tetrabromfluoresceïns — Dibrommonoresorcinphtaleïn.

$$+\;C_6H_2Br_2(OH)_2$$

Dibromresorcin.

Reduction des Eosins. — Eosin, mit Wasser und Natriumamalgam erwärmt, entfärbt sich nach kurzer Zeit; sämmtliches Brom wird durch Wasserstoff ersetzt und außerdem addirt sich Wasserstoff zu dem Product: es entsteht Fluorescin, welches durch Zusatz einer Säure und Extrahiren mit Aether abgeschieden werden kann. Die Lösung desselben in Kalilauge giebt, mit übermangansaurem Kali versetzt, die Farbenerscheinungen des Fluoresceïns; das letztere bildet sich auch beim Stehen der alkalischen Lösung an der Luft und kann durch Säuren ausgefällt werden. Diese Reduction gestattet nach Baeyer, die Abstammung des Eosins in wenigen Minuten festzustellen. Man schüttelt das Eosin mit Wasser und Natriumamalgam unter gelindem Erwärmen, bis die Lösung entfärbt ist; verdünnt man sie dann mit Wasser und fügt einen oder zwei Tropfen Chamäleon zu, so wird die Lösung im auffallenden Lichte undurchsichtig grün. — Erhitzt man Eosin mit Natronlauge und Zinkstaub, so tritt Entfärbung ein, an der Luft oxydirt sich aber das gebildete Reductionsproduct sofort wieder, der mit Säuren erhaltene Niederschlag färbt sich schnell roth.

Hofmanns Untersuchung des Eosins. — Wenn die Einführung und die schnellen Fortschritte in der Fabrikation des Eosins als ein Glanzpunkt unter den Leistungen der angewandten Chemie immer dastehen werden, so feiert auch die Wissenschaft einen Triumph in der durch A. W. Hofmann [1]) ausgeführten Enthüllung der chemischen Natur und auf Grund der Analyse ausgeführten Synthese des Eosins. Man erinnere sich nur, daß es bis vor Kurzem für unmöglich gehalten wurde, die Darstellungsweise eines organischen Körpers durch die Analyse zu finden. Hofmann wurde durch Martius auf den damals soeben erst in den Handel gekommenen und anfangs als „neues Scharlachroth“, später unter dem jetzigen Namen gehenden schö-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1875. S. 62.

nen Farbstoff aufmerksam gemacht. Die ihm übergebene Probe war in Alkohol und in Wasser löslich. Die anfänglich auf Grund der Fluorescenz der verdünnten Lösung aufgetauchte Vermuthung, der Farbstoff könne ein dem Magdalaroth analog constituirter Abkömmling des Naphtalins sein, erwies sich als hinfällig, als die Prüfung des Eosins die Abwesenheit des Stickstoffs ergab. Beim Erhitzen desselben entwickelten sich Ströme von Bromwasserstoff und im Rückstand blieb Kohle, mit Bromkalium gemischt. Um einigen Aufschluß über die Gruppe zu gewinnen, welcher der neue Farbstoff angehört, wurde er mit Zinkstaub destillirt, wodurch reichliche Mengen von Benzol entstanden. Durch Zusatz von Mineralsäuren zu der wässerigen Lösung des Eosins wurde eine ziegelrothe, nicht krystallinische Substanz, offenbar die Säure des Kalisalzes, gefällt, welche aus Eisessig in Krystallen wieder gewonnen wurde; nach wiederholtem Umkrystallisiren zeigten die noch schwach gelb gefärbten Prismen die Formel $C_{20}H_{8}Br_{4}O_{5}$. Diese Formel fand vollkommene Bestätigung in der Analyse einer prachtvollen Barymverbindung, welche man durch Behandlung der rohen Säure mit Barymcarbonat erhielt; die Zusammensetzung der schwer löslichen golderün schimmernden Krystalle war $C_{20}H_{6}Br_{4}BaO_{5}$. Auch ein dunkelrothes amorphes Silbersalz wurde durch Vermischen des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat dargestellt; es zeigte die Formel $C_{20}H_{6}Br_{4}Ag_{2}O_{5}$. Angesichts dieser Resultate ließ sich kaum bezweifeln, daß hier ein Glied der wunderbaren Gruppe von Verbindungen vorliege, mit welchen Baeyer vor Kurzem die Wissenschaft bereichert hatte. Der oben gegebene Ausdruck für die Säure ist die Formel eines vierfach gebromten Fluoresceïns, also des Bromderivates eines Körpers, welchen er durch Verschmelzung von Resorcin mit Phtalsäureanhydrid gewonnen hatte, und mit dieser Auffassung stimmten auch die eigenthümlichen Fluorescenzerscheinungen des Eosins. Diese Auffassung wurde nun experimentell bestätigt. Die Kaliumverbindung wurde durch Natriumamalgam, überhaupt durch Reductionsmittel rasch entfärbt, wobei neben der Wasserstoffaddition ein theilweiser Ersatz des Broms durch Wasserstoff stattfand. Das Reductionsproduct, durch Säuren aus der alkalischen Lösung abgeschieden, zeigte keine Neigung zur Krystallisation und wurde deshalb nicht weiter untersucht. Beim Erhitzen der Lösung des Eosins mit Kali-

lauge ging die tiefrothe Farbe in schwarzviolett, in schwarzgrün, endlich in schwarzbraun über, ganz ähnlich, wie eine Lösung von Pyrogallussäure sich verhält. Nach längerem Kochen wurde durch Säuren eine gelbbraune Substanz gefällt, welche die ursprüngliche Säure nicht mehr enthielt; sie wurde, weil nicht krystallisirbar, als solche auch nicht weiter untersucht. Dagegen gab das saure Filtrat an Aether einen krystallisirbaren Körper ab, welcher nach dem Verdampfen des Aethers zu einer strahligen Krystallmasse erstarrte. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser gelang es, schöne Krystallnadeln vom unveränderlichen Schmelzpunkte 92—93 ° zu erhalten. Die Substanz besaß einen entfernt an Phenol erinnernden Geruch, löste sich in Alkalien und wurde aus diesen Lösungen durch Säuren wieder gefällt. Mit Eisenchlorid gab sie eine schmutzigrothe Färbung. Die Analyse derselben ergab die Formel $C_6H_4Br_2O_2$, welche einem dibromirten Resorcin zukommt, einer damals noch nicht gekannten Substanz. War das Eosin, wie nach diesen Versuchen höchst wahrscheinlich, in der That das Phtaleïn des Dibromresorcins, so mußte die Phtalsäure in dem aus der alkalischen Lösung durch Säure ausgefällten amorphen braunen Körper enthalten sein. Es gelang wenigstens, durch Kochen desselben mit gewöhnlicher Salpetersäure neben anderen Stoffen einen Körper daraus herzustellen, welcher die Eigenschaften der Nitrophtalsäure zeigte, welche indessen durch die Analyse noch weiter zu identificiren war. Nachdem es hiernach nicht mehr zweifelhaft erschien, daß das Eosin die Kaliumverbindung des Phtaleïns des Dibromresorcins sei, mußten noch Versuche zur Synthese des Farbstoffes gemacht werden, um so mehr, als die Formel des Resorcins noch zwei anderen Körpern angehört. Die Synthese ließ sich ausführen durch Bromirung des Fluoresceïns, oder durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Dibromresorcin:

$$2C_6H_4Br_2O_2 + C_8H_4O_3 = C_{20}H_8Br_4O_5 + 2H_2O.$$

Das erstere Verfahren erschien als einfacher und es wurde zu dem Ende Fluoresceïn nach Baeyers Verfahren dargestellt. Hofmann war erstaunt über die Leichtigkeit und Schönheit der Reactionen, in welchen sich diese Substanz bildet und er fand darin den Grund, warum die Industrie nicht gezögert hatte, von dem neuerschlossenen Gebiete Besitz zu ergreifen. Er hatte nur kleine Mengen von Resorcin und Phtalsäure zur Verfügung,

allein sie waren hinreichend, um in wenigen Stunden eine erhebliche Menge Fluoresceïn zu gewinnen. Er versetzte nun die Lösung desselben in Eisessig mit ein paar Tropfen Brom, welches sofort fixirt wurde. Wasser gab nunmehr in dieser Lösung einen röthlichen Niederschlag, welcher sich in Alkalilösung mit der prachtvollen, das Eosin charakterisirenden granathrothen Farbe löste. Auf Zusatz von viel Wasser zeigten sich die unverkennbaren Fluorescenzerscheinungen des Eosins, namentlich die accessorische rosenrothe Tinte, welche dem nicht gebromten Körper abgeht. Die Lösung des röthlichen Niederschlages in heißem Eisessig lieferte beim Erkalten genau dieselben gelblichen Prismen der Säure, welche aus dem Handelsproducte erhalten worden waren.

Ueber die Fabrikation des Eosins ist außer den vorstehenden Mittheilungen von Baeyer bis jetzt Nichts in die Oeffentlichkeit gedrungen. Der anfänglich nur von der Bad. Anilin- und Sodafabrik, vorm. Rud. Knosp und Heinr. Siegle, in Stuttgart und Ludwigshafen a/Rh. dargestellte Farbstoff wird jetzt u. a. noch von folgenden Fabriken geliefert: Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M.; Bindschedler & Busch in Basel; L. Durand & Huguenin in Basel; R. Geigy & Co. in Basel; A. Poirrier in Paris. Alle diese Fabriken stellen verschiedene Sorten von Eosin, gelbstichiges und blaustichiges, wasserlösliches und spirituslösliches her, die gleichnamigen Producte verschiedener Quellen verhalten sich zum Theil sehr verschieden beim Färben, aber inwiefern diese Farbstoffe bezüglich ihrer chemischen Natur und Darstellungsweise von einander abweichen, ist noch nicht bekannt geworden. Gelegentlich begegnet man den beiläufigen Aeußerungen, daß „Methylderivate des Eosins" in den Handel kämen, daß manche Eosinsorten kein Brom enthalten, daß die sehr gelbstichigen Sorten Mischungen mit Martiusgelb seien. L. Durand in Basel hat Einiges über die Fabrikation der Rohmaterialien des Eosins veröffentlicht [1]), was nebst anderweitigen Mittheilungen hierüber weiter unten in besonderen Rubriken angeführt ist. Bindschedler & Busch haben einige Andeutungen in der Musterzeitnng Bd. 24 S. 305 niedergelegt,

[1]) Monit. scient. T. 18. p. 696. Siehe auch: Deutsche Industriezeitung 1877. S. 423.

woraus Folgendes entnommen ist. Die Darstellung des Fluoresceïns hat an der Hand der Arbeiten Baeyers und Fischers durchaus keine Schwierigkeiten und man erhält bei der Fabrikation im Großen fast theoretische Ausbeute und ohne Mühe ein sehr reines Product. Die Bromirung des Fluoresceïns verläuft ebenfalls mit fast theoretischer Ausbeute. Nur die technische Darstellung des Resorcins hatte bis vor Kurzem große Schwierigkeiten. Die beste Quelle für Resorcin war das Brasilin; die Beschaffung großer Mengen dieses Stoffes ist aber sehr schwierig. Auf Veranlassung von Kopp hat Egli Versuche zur Darstellung der Benzoldisulfonsäure gemacht, welche bekanntlich sehr leicht durch Hydroxylirung in Resorcin umgewandelt wird. Nach den Erfahrungen in der Fabrik der Genannten erweist sich die Methode Egli's als sehr praktisch zur fabrikmäßigen Darstellung der Benzoldisulfonsäure und des Resorcins. Da auf diese Weise die Umwandlung des Benzols in Resorcin bei sehr sorgfältiger Leitung der Operationen sehr glatt und mit fast theoretischer Ausbeute verläuft, so ist der Erstellpreis ein verhältnißmäßig sehr billiger (ca. 30 Frc. pr. Kilo). Die Phtalsäure wird zum selben Preise in den Handel geliefert, das Brom kostet ca. 5 Frc. pr. Kilo. Das Fluoresceïn bromirt sich ungemein leicht in eisessigsaurer Lösung, oder sehr fein in Wasser zertheilt, nur ist es einigermaßen schwierig, die richtige Stufe der Bromirung zu treffen und hiervon hängt die Nüance und Klarheit des Eosins ab. Das gereinigte Fluoresceïn färbt aus essigsaurem Bade Seide sehr schön gelb; taucht man die so gefärbte Seide in sehr verdünntes Bromwasser, so färbt sich dieselbe roth; je mehr man Bromwasser einwirken läßt, desto röther wird die Nüance, nach und nach erreicht man den blauesten Eosinton, und ein weiterer Zusatz von Brom zerstört dann den Farbstoff gänzlich. Aus diesen Versuchen ersieht man, wie wichtig die Bromirung bei der Fabrikation des Eosins ist und man kann sehr leicht auf demselben Seidenstrange vom reinsten Fluoresceïngelb bis zum bläulichsten Eosinroth alle Nüancen erscheinen lassen. Bindschedler & Busch stellen jetzt (andere Fabriken wohl auch) ganz „blaue Nüancen" von Eosin her, welche auf Wolle ein dem Cochenilleponceau im Ton gleiches, indeß reineres Roth geben sollen. Zum Unterschied vom schon früher gelieferten blaustichigen nur spirituslöslichen Eosin ist das in Rede stehende auch wasserlöslich. — Was

den Verkaufspreis des Eosins anlangt, so fiel derselbe von der anfänglichen Höhe von 1000 Frcs. pr. 1 Kilo schon im Herbst 1876 auf 80 Mark und er beträgt heute für manche Sorte ca. 50 M., so daß derselbe kein Hinderniß mehr für die ausgedehntere Anwendung des Farbstoffes sein wird.

Anwendung des Eosins in der Färberei.[1]) Das Eosin liefert auf den Faserstoffen ähnliche Farbtöne wie Safflor, Safranin und Cochenille, nämlich Rosa bis Ponceauroth. Ursprünglich (wegen seines anfänglich sehr hohen Preises) nur in der Seidenfärberei verwendbar, ist es auch jetzt in dieser Branche unbestritten von vorzüglichstem Werthe, da die Schönheit der damit gefärbten Seide unerreicht dasteht. Was aber die Zukunft des Eosins in der Wollfärberei anlangt, in welcher es als Concurrent der Cochenille zur Erzeugung von Ponceau auftritt, so sind die darüber verlautenden Ansichten divergirend. Während Einige behaupten, daß das Eosinponceau von dem Cochenilleroth an Reinheit und Feuer nicht erreicht wird, geben Andere an, daß ein mustergiltiges, mit bester Cochenille erzielbares Roth mit Eosin nicht hervorzubringen sei, und daß das Eosin behufs einer ausgedehnten Anwendung in der Wollfärberei billiger als die Cochenille, deren Preis gerade jetzt sehr niedrig ist, geliefert werden müßte. Das Eosinroth auf Wolle gilt als walkächt, und nach Angaben von verschiedenen Seiten (aber ebenfalls nicht ohne Widerspruch) besonders als sehr lichtächt, und es soll in dieser Beziehung dem Safraninroth sehr überlegen sein. Als Farbstoff für Baumwolle scheint das Eosin wenig Werth zu haben, wenigstens können bis jetzt damit keine gegen Seifenbäder und Abreiben (Abrußen) ächten Farben erzeugt werden.

Das Färben der Wolle mit Eosin geschieht am einfachsten so, daß man dem nicht über 75° heißen Bade für 1 Kilo Wolle 20 Gr. (Reimann), bez. 50 Gr. (Durand) Alaun zusetzt und dann die Farbstofflösung allmälig zufügt. Häufig setzt man dem Bade noch Borax oder auch Soda (etwa 10 Proc. vom Gewicht des Alauns) zu, wohl um eine weniger gelbe Farbe zu erhalten. Die Rolle des Alauns erklärt sich wohl so, daß der alsbald entstehende Thonerdelack sich in dem heißen Wasser

[1]) Einige der nachstehenden Notizen sind aus Reimann's Färberzeitung, 1875 und 1876., entnommen, andere rühren von gefäll. Privatmittheilungen her.

etwas löst und allmälig auf der Wolle niederschlägt. Es gelingt in der That, Wolle in kochendem Wasser, worin etwas ausgewaschener Eosinthonerdelack suspendirt ist, allmälig unter starker Erschöpfung des Bades tief gelbroth zu färben und auch das unten mitgetheilte Verhalten der mit Thonerde gebeizten Baumwolle spricht für diese Ansicht. Indessen färbt sich Wolle auch in einer wässerigen Eosinlösung bei Zusatz von so viel überschüssiger Essig- oder Mineralsäure, daß das Rosa und die Fluorescenz verschwunden sind, daß man also in der Lösung freies Tetrabromfluorescein anzunehmen hat; die so entstehende Färbung ist ebenfalls sehr intensiv, wenn auch, wie vergleichende Versuche zeigen, nicht ganz so voll und entschieden gelber, als die mit Alaun erhaltene. — Nach Bindschedler & Busch (a. a. O.) soll man vor dem Zusatz von Eosin in das Färbebad etwas unterschwefligsaures Natron und dann eine Säure oder ein saures Salz (Alaun) bringen, wodurch es möglich werde, das Bad ganz zu erschöpfen. Hier wirkt also der abgeschiedene Schwefel wie beim Färben mit Methylgrün, als Mordant. Zum Druck auf Wolle verwendet man Mischungen von Eosin mit Alaun und doppeltkohlensaurem Natron. Zum Ersatz des nicht lichtächten Safranins empfiehlt sich eine Mischung von Eosin mit Fuchsin. — Sehr nützlich erweist sich das Eosin in der Wollfärberei zum Beleben des Cochenilleponceaus. — Besonderen Werth hat das Eosin für die Färberei gewürfelter Flanelle.[1]) Früher konnte man derartige schwarz-weiße Flanelle nur dann hochroth färben, wenn das Schwarz auf der Küpe gefärbt war, da jedes andere Schwarz durch die bei der Cochenillefärberei in Anwendung kommende Oxalsäure zerstört wird. Mit Eosin kann man aber auch ein billiges Blauholzschwarz überfärben.

Das Färben und Bedrucken der Seide geschieht einfach mit einer wässerigen oder mit einer mit Essigsäure vermischten Eosinlösung. Die helleren Töne sind rosa, die dunkleren ponceauroth, während die mittleren Töne beide Farben in brillanter Weise vereinigen, also den Dichroismus (nicht Fluorescenz, wie man oft hört) der Eosinlösungen zeigen. Durand empfiehlt für dunklere Töne auf Seide mehr sein Primerose, eine be-

[1]) Jul. Post, Zeitschr. f. d. chem. Großgewerbe. 1. Jahrg. S. 190.

sondere Modification des Eosins; man soll 1 Kilo davon in 12 Kilo Alkohol und 5 Kilo Wasser lösen, hierzu 500 Gr. kohlensaures Natron setzen und die mit Seife und Essigsäure versetzte Färbeflotte langsam zum Kochen bringen.

Beim Färben der Baumwolle mit Eosin nimmt man meist seine Zuflucht zu Bleisalzen, um einen hinreichend seifenächten (? d. Verf.) Lack, das Bleisalz des Tetrabromfluoresceïns, zu bilden. Ein durch sehr hübsche Muster belegtes, von der Firma Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. veröffentlichtes Verfahren ist folgendes. Für blaue Nüancen stellt man die Baumwolle auf ein 60° C. warmes Bad aus Marseiller Seife, läßt 1/2 Stunde ziehen, wäscht aus und beizt 1/2 Stunde in einer 3° B. starken Flotte aus Bleiessig, wäscht gut aus und färbt schließlich auf einem 60° warmen Bade mit Eosin aus. Sämmtliche Bäder müssen mit weichem Wasser angestellt sein. Für gelbe Nüancen setzt man dem Bleiessigbade je nach Nüance mehr oder weniger Alaun zu, verfährt aber im Uebrigen wie bei den blauen Nüancen. — Zum Druck auf Baumwolle wird nach Durand die wässerige Eosinlösung mit Gummi verdickt, gedruckt, gedämpft und schließlich durch eine Lösung von Bleizucker passirt. Durch Fixiren mit Albumin verliert die Farbe an Lebhaftigkeit. Nach Dépierre verfährt man folgendermaßen: man druckt auf gelatinirtes Gewebe mit Gummi verdickte Eosinlösung, unter Zufügung von dreimal so viel Tannin, fixirt durch Dämpfen und wäscht.

Nach Versuchen des Verf. färbt sich mit Thonerde mordancirte Baumwolle intensiv gelbroth in einer kochenden Lösung von wasserlöslichem Eosin, wenn man der letzteren sehr vorsichtig Essigsäure oder besser eine Säure, welche den Mordant nicht abzieht, z. B. Benzoësäure, zusetzt. — Durch Lösen von 150 Gr. Eosin in 1 Liter Wasser und Zusatz von etwas Senegalgummi erhält man nach Durand eine brillante, copirfähige rothe Schreibtinte.

Nachweisung und Prüfung des Eosins. — Zur Unterscheidung des Eosins von anderen Farbstoffen wird das oben ausführlich angegebene Verhalten desselben gegen Natronlauge, besonders aber gegen Reductionsmittel genügenden Anhalt bieten. Zur Erkennung desselben auf der Faser soll man nach Reimann das Stoffmuster mit einer Lösung von 1 Thl.

schwefelsaurer Thonerde in 4 Thl. Wasser erhitzen. Während sich hierbei die Farblacke der Cochenille und des Rothholzes auflösen, Fuchsin, Corallin und Safranin als solche in Lösung gehen, bleibt das Eosinroth beinahe völlig unverändert. — Zur Nachweisung von Verfälschungen des Eosins benutzt Reimann eine kochende Mischung von 1 Thl. Schwefelsäure mit 4 Thl. Wasser. Während Fuchsin und Corallin damit eine goldgelbe, Safranin eine blauviolette Lösung geben, bleibt Eosin unter Bildung eines rothorangen Gerinnsels völlig ungelöst. Aus seinen Lösungen wird es daher auf diese Weise gefällt, während die genannten anderen Stoffe in Lösung bleiben.

Die Phtalsäure (Orthophenylendicarbonsäure).

Die Bedeutung der drei isomeren Phenylendicarbonsäuren für die Ermittelung der Constitution isomerer zweifacher Substitutionsprodukte des Benzols ist in diesem Bande, S. 255 bereits hervorgehoben worden. Ihre Kalksalze liefern bei trockner Destillation mit überschüssigem Baryt oder Kalk sämmtlich Benzol (s. S. 270).

Die Phtalsäure, $C_6H_4\begin{cases}CO\,OH\\CO\,OH\end{cases}$, entsteht bei der Oxydation des Naphtalins und zahlreicher Derivate desselben, ebenso mehrerer Anthracenabkömmlinge — wie Alizarin und Purpurin — durch Salpetersäure, oder durch Braunstein (auch chromsaures Kali) und Schwefelsäure und in kleinen Quantitäten durch letzteres Oxydationsmittel auch aus Benzol oder Benzoësäure. (Siehe auch diesen Band S. 275.) Sie krystallisirt in glänzenden farblosen Blättchen oder Prismen, welche wenig in kaltem, aber reichlich löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Aether sind. Sie schmilzt bei 182° und zerfällt in etwas höherer Temperatur völlig in Wasser und Phtalsäureanhydrid, $C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\!\!>O$, von welchem sich ein Theil verflüchtigt. Die Phtalsäure spaltet sich beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure, oder auch beim Erhitzen von 2 Mol. ihres Kalksalzes mit einem Mol. Kalkhydrat auf 330 bis 350° unter möglichstem Luftabschluß in Kohlensäure und Benzoësäure:

$$C_6H_4(COOH)_2 = CO_2 + C_6H_5 . COOH.$$

Sie bildet saure und neutrale Salze, welche krystallisirbar sind und sich, mit Ausnahme der Alkalisalze, in Wasser schwer lösen, wie z. B. das in Blättchen krystallisirende Baryumsalz. Ihre neutralen Methyl- und Aethyl-Ester, durch Sättigen alkoholischer Lösungen der Säure mit Chlorwasserstoff dargestellt, z. B. $C_6H_4(CO.O.C_2H_5)_2$, sind farblose destillirbare ölige Flüssigkeiten. Wenn man die Dämpfe der Phtalsäure über erhitzten Zinkstaub leitet, so erhält man Bittermandelöl:

$$C_6H_4(COOH)_2 = C_6H_5.COH + CO_2 + O.$$

Auch wenn man ein Gemenge von phtalsaurem und ameisensaurem Kalk erhitzt, erhält man Bittermandelöl neben Benzol.

Phtalsäureanhydrid entsteht außer beim Sublimiren der Phtalsäure bei der Zersetzung derselben mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid:

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} + PCl_5 = POCl_3 + 2HCl + C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}>O.$$

Es krystallisirt in langen seideglänzenden Nadeln, welche bei 128° schmelzen und bei 277° sieden. In Alkohol und Aether löst es sich unverändert, in kochendem Wasser langsam zu Phtalsäure.

Darstellung der Phtalsäure. Als Rohmaterial hierzu dient gewöhnlich das Naphtalin, $C_{10}H_8$, welches als Educt des Steinkohlentheers jetzt zu einem geringen Preise im Handel zn haben ist (E. de Haën, chem. Fabrik in List vor Hannover notirt Naphtalin roh braun mit 15 Mk., gereinigt hellgelb mit 48 Mk., sublimirt chemisch rein mit 200 Mk. per 100 Kilo.) Die Ueberführung des Naphtalins in Phtalsäure geschieht entweder durch directe Oxydation oder so, daß man erst bestimmte Chlorderivate desselben darstellt und diese dann oxydirt.[1])

a. Bohl[2]) macht darauf aufmersam, daß das letztgenannte indirecte Verfahren an manchen Uebelständen leidet. Die Darstellung der Chlornaphtaline ist wegen massenhafter Entwickelung von Chlorgas, Salzsäure und Euchlorine (Millous Chlorochlorsäure, $Cl_2O_3,2Cl_2O_5$) höchst lästig und die Gesundheit gefährdend; die Anwendung von Kaliumchlorat vertheuert die

[1]) Amtl. Ber. üb. d. Wien. Weltausst. Bd. III. Abth. I. 3. Heft. S. 431.

[2]) Dingl. pol. Journ. Bd. 186. S. 336.

Darstellung sehr. Er empfiehlt daher, das Napthalin direct zu oxydiren. Gleichzeitig mit ihm hat Lossen [1]) Oxydationsversuche angestellt, die mit den Bohl'schen übereinstimmen. Man kann sowohl mit Braunstein und Schwefelsäure, als auch mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydiren. Letzteres soll vortheilhafter sein, da sich dabei als Nebenprodukt ein Farbstoff, Naphtylcarmin, bildet, und weil das Chromoxyd wieder in Kaliumdichromat verwandelt werden kann. Es werden 12 Gwthl. Naphtalin in 109 Gwthl. englischer Schwefelsäure gelöst; dazu setzt man in kleinen Portionen 89 Gwthl. feingepulvertes Kaliumdichromat und kocht mit Wasser, bis Kohlensäure aufhört, sich zu entwickeln. Man übersättigt mit Soda, filtrirt von dem abgeschiedenen Chromoxyd, scheidet mit Salzsäure den Farbstoff aus und dampft ein. Zuerst scheidet sich Glaubersalz, dann Kochsalz ab und aus der Mutterlauge erhält man beim Eindampfen die Phtalsäure. (Dem Verfasser d. A. gelang es bei genauer Einhaltung dieser Vorschrift nicht, Phtalsäure zu gewinnen, auch nicht, als der Mischung von Naphtalin und Schwefelsäure größere Mengen Wasser zugefügt wurden, um die enorme Verdickung derselben schon nach Beginn der Oxydation zu verhindern. Jedenfalls wurde das Naphtalin total verbrannt und es scheint in der obigen Vorschrift der Zusatz einer bestimmten größeren Menge Wasser übersehen zu sein.)

b. Leitet man trocknes Chlorgas über Naphtalin, so vereinigen sich beide zunächst zu Naphtalindichlorür, $C_{10}H_8Cl_2$, einem schweren blaßgelben Oel, welches noch mehr Chlor bindet, indem es in monokline, bei 182° schmelzende Krystalle von Naphtalintetrachlorür, $C_{10}H_8Cl_4$, übergeht. Aus letzterem entstehen bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors gechlorte Chloradditionsprodukte, das Chlornaphtalintetrachlorür, $C_{10}H_7Cl_5$ vom Schmelzpunkt 128—130° und Dichlornaphtalintetrachlorür, $C_{10}H_6Cl_6$, welches bei 172° schmilzt. Dieselben Produkte bilden sich auch bei der Behandlung von Naphtalin mit chlorsaurem Kali und Salzsäure.

P. und E. Depouilly [2]) welche Benzoësäure aus Phtalsäure nach dem oben angegebenen Verfahren mit Kalk darstellen,

---

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. **144.** S. 71.

[2]) Bull. soc. chim. III. 163. 469. Auch Jahresber. d. Chem. 1865. S. 328.

erzeugen die Phtalsäure in folgender Weise. Das Naphtalin wird in der Kälte mit Salzsäure und chlorsaurem Kali behandelt. Dabei entsteht ein Gemenge von Naphtalintetrachlorid, Chlornaphtalintetrachlorid und wenig flüssigem Naphtalindichlorid. Letzteres wird durch Abpressen entfernt und der Rückstand im Wasserbade mit Salpetersäure erwärmt, wodurch das Naphtalintetrachlorid in Phtalsäure und Oxalsäure:

$$C_{10}H_8Cl_4 + 2H_2O + 6O = \underset{\text{(Oxalsäure)}}{C_2H_2O_4} + C_6H_4(COOH)_2 + 4HCl,$$

das Chlornaphtalintetrachlorid in Dichlornaphtachinon, $C_{10}H_4Cl_2O_2$, verwandelt wird. Dem sich absetzenden Gemenge beider Körper wird die Phtalsäure durch kochendes Wasser entzogen; sie wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Das Dichlornaphtachinon kann durch Behandeln mit alkoholischer Kalilösung und Fällen der Lösung mit Salzsäure in rothes Chloroxynaphtachinon (Chloroxynaphtalinsäure), $C_{10}H_4Cl(OH)O_2$, übergeführt werden, welche Verbindung als Färbematerial zu verwerthen ist.

L. Durand (a. a. O.) giebt folgende Vorschrift: Reines Naphtalin wird mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt; die Chlorverbindungen werden mit heißem Petroleum behandelt, worin sie sich lösen und woraus sie beim Erkalten wieder auskrystallisiren. Die erhaltene Krystallmasse wäscht man zur Entfernung des anhaftenden Petroleums mit Petroleumäther und behandelt sie alsdann mit Salpetersäure, wodurch die Ueberführung in Phtalsäure geschieht. Durch wiederholtes Umkrystallisiren und schließliches Schmelzen im Oelbade erhält man sie rein und wasserfrei.

Häußermann [1]) giebt folgendes, besonders für das Laboratorium geeignete Verfahren zur Darstellung der Phtalsäure an. Man trägt eine Mischung von 1 Gwthl. Naphtalin mit etwa 2 Gwthl. chlorsaurem Kali nach und nach in kleinen Mengen in die fünffache Menge gewöhnlicher Salzsäure ein und wäscht hierauf die entstandene Mischung von Additions- und Substitutionsprodukten mit lauem Wasser durch Decantiren völlig aus. Hierauf trocknet man bei gelinder Wärme unter Vermeidung des Schmelzens und entzieht dann die beigemischten flüssigen Chlorüre durch mehrstündiges Digeriren mit Petroleum-

---

[1]) Dingl. pol. Journ. 1877. S. 310.

äther in der Kälte. Nach dem Waschen mit letzterem trocknet man bei höchstens 80°. Die zurückgebliebene Masse besteht meist aus Naphtalintetrachlorid; sie wird mit der 5—6 fachen Menge Salpetersäure, deren specif. Gewicht höchstens 1,35 ist, im Sandbad so lange erhitzt, bis die Masse homogen geworden (was mehrere Stunden erfordert), und nach dem Verjagen der überschüssigen Salpetersäure läßt man erkalten, worauf die Phtalsäure auskrystallisirt. Sie wird aus heißem Wasser mehrmals umkrystallisirt. Stärkere Salpetersäure wirkt zwar schneller, aber es entsteht bei Anwendung derselben ein schwer zu beseitigendes Nebenprodukt, die Nitrophtalsäure. Bei 182° spaltet sich aus der Phtalsäure Wasser ab, wobei sich etwas Anhydrid verflüchtigt. Die Ausbeute beträgt 30 Gwthl. Anhydrid aus 100 Gwthl. Naphtalin. —

E. de Haën notirt 1 Kilogr. Phtalsäure mit 60 M.

Das Resorcin.[1])

Das Resorcin wurde 1865 von H. Hlasiwetz und H. Barth[2]) entdeckt. Man erhielt es als Zersetzungsprodukt einiger Gummiharze der Umbelliferen (Galbanum, Gummiammoniacum, Asa fötida) durch schmelzendes Kaliumhydroxyd. Später fand man, daß es bei gleicher Behandlung auch aus Sagapenum und Xanthorrhoeaharz (Acaroidharz) entsteht. Seiner Entstehungsweise aus gewissen Harzen und seiner Aehnlichkeit mit Orcin halber nannnte man es (von resina, Harz) Resorcin. Sommer[3]) wies einige Zeit darauf nach, daß das aus den Umbelliferenharzen isolirte Umbelliferon, sowohl aus den als Droguen im Handel vorkommenden Harzen, als auch aus den durch Ausziehen der Wurzeln der Angelica, des Levisticum und der Imperatoria mit Alkohol und Verdampfen der weingeistigen Auszüge erhaltenen Harzen dargestellt, mit schmelzenden Alkalien behandelt, Resorcin giebt. Neuerdings fanden Hlasiwetz und Weidel[4]), daß das Spaltungsprodukt des Peucedanins

---

[1]) Wagner's Jahresbericht 1875. S. 973.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **130.** S. 354, 139 u. 77.
[3]) Archiv, d. Pharm. **98.** S. 1.
[4]) Wagner's Jahresbericht 1874. S. 491.

mit Salzsäure, das Droselon, beim Behandeln mit schmelzendem Kali unter Wasseraufnahme neben Essigsäure Resorcin bildet.

In allen diesen Fällen wurde die alkalische Schmelze mit Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure übersättigt und dann durch Aether das Resorcin extrahirt.

Aber nicht bloß Körper aus der Familie der Umbelliferen können Resorcin bilden. E. Kopp[1]) fand, daß durch trockne Destillation des Extractes von Rothholz (von Caesalpinia echinata), oder besser noch des daraus dargestellten Brasilins Resorcin in reichlicher Menge entsteht.

Das Resorcin ist das eine der drei isomeren Hydroxylbenzole oder Diphenole, $C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ (s. d. Bd. S. 278) und zwar wahrscheinlich die Metaverbindung, während das Brenzcatechin (Oxyphensäure) vielleicht der Ortho- und das Hydrochinon der Parareihe angehört. Dieser Zusammenhang des Resorcins mit dem Benzol wird jetzt zur künstlichen Darstellung desselben aus Benzolderivaten im großen Maßstabe benutzt.

Körner[2]) zeigte zuerst, daß das Meta-Jodphenol durch schmelzendes Aetzkali in Resorcin übergeführt wird; später wurde in analoger Weise von Wurster und Nölting[3]) das Meta-Bromphenol in Resorcin umgewandelt (s. d. Bd. S. 279). Aus diesen Bildungsweisen haben sich nun einige Darstellungsarten entwickelt, die das Resorcin zu einem nicht zu hohen Preise herzustellen gestatten.

Fabrikation des Resorcins. — a. Durch Auflösen von Chlor- oder Brombenzol in rauchender Schwefelsäure entsteht die Chlor- bez. Brom-Benzolsulfonsäure, deren Natronsalz beim Schmelzen mit Aetznatron Resorcinnatron liefert:

$$C_6H_4.Cl.SO_2.ONa + 4NaOH = C_6H_4(ONa)_2 + 2H_2O + NaCl + Na_2SO_3.$$

b. Wenn man eine bei gewöhnlicher Temperatur bereitete Lösung von Phenol in Schwefelsäure erwärmt, so geht die zuerst entstandene Orthophenolsulfonsäure in eine andere isomere Modification, wahrscheinlich die Metaphenolsulfonsäure über,

---

[1]) Wagner's Jahresbericht 1874. S. 760.
[2]) Zeitschrift für Chemie 1866. S. 662.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874. S. 905.

deren Natriumverbindung beim Schmelzen mit Alkalihydrat gleichfalls reichlich Resorcin giebt (s. d. Bd. S. 280).

c. Die beste Methode scheint die Darstellung des Resorcins aus Benzoldisulfonsäure zu sein, sodaß dieselbe vielleicht die einzige in den Fabriken wirklich benutzte ist. Die Benzoldisulfonsäure, $C_6H_4(SO_2OH)_2$, wird nach der Methode von W. Egli[1] dargestellt, indem man heiße Benzoldämpfe in 240° warme englische Schwefelsäure leitet, die sich in einer Retorte mit absteigendem Kühler befindet. Das Natronsalz der Benzoldisulfonsäure wird durch Schmelzen mit Aetznatron in Resorcinnatron übergeführt:

$$C_6H_4(SO_2ONa)_2 + 4NaOH = C_6H_4(ONa)_2 + 2Na_2SO_3 + 2H_2O$$

und aus diesem Salze wird das Resorcin durch eine Mineralsäure frei gemacht und durch Aether ausgezogen. L. Durand (s. unter Eosin a. a. O.) giebt Näheres über diese in seiner Fabrik angewandte Methode an. Er leitet 1 Gewth. Benzoldampf in 4 Gewth. englische Schwefelsäure von 240°. Die entstandene Mischung wird mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt und mit Kalk neutralisirt. Der aus der freien (überschüssigen) Schwefelsäure entstandene Gyps wird durch Decantiren von der Lösung des benzoldisulfonsauren Calciums getrennt und das letztere durch Soda in das Natriumsalz übergeführt, welches durch Eindampfen der geklärten Lösung in fester Form erhalten wird. Das letztere wird nun mit der fünffachen Menge kaustischen Natrons in eisernen Töpfen mit Rührvorrichtung im Oelbade auf 250° unter steter Bewegung erhitzt. Nach 24- bis 36stündiger Dauer dieser Operation ist die Reaction beendet; man gießt die flüssige Schmelze auf gußeiserne Platten, löst die in kleine Stückchen zerschlagene Masse in heißem Wasser, neutralisirt die Lösung mit Schwefelsäure, läßt hierauf in der Ruhe den größten Theil des entstandenen schwefelsauren Natrons auskrystallisiren, entzieht den Mutterlaugen das gelöst gebliebene Resorcin durch wiederholtes Schütteln mit Aether, und erhält aus der so gewonnenen Lösung nach dem Abdestilliren des Aethers das Resorcin als krystallinischen Rückstand. Die Fabrik von Bindschedler und Busch in Basel ver-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1875. S. 817.

sendet nach dieser Methode dargestelltes Resorcin in Form einer sehr harten honiggelben krystallinischen Masse.

Eigenschaften und Nachweisung des Resorcins. — Das Resorcin krystallisirt in triklinen Tafeln oder Prismen, schmilzt bei 110°, siedet bei 271°, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, aber nicht in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Die wässrige Lösung giebt schon unter dem Siedepunkt mit den Wasserdämpfen Resorcin ab. Es ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, besitzt einen süßlichen, kratzenden Geschmack und färbt sich an der Luft röthlich. Durch Ammoniak wird es bei Luftzutritt erst röthlich, dann bräunlich. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung. Seine Lösung wird durch unterchlorigsaure Salze violett, durch Eisenchlorid tiefviolett gefärbt. (Brenzcatechin giebt mit Eisenchlorid eine grüne, erst durch Zusatz von kohlensaurem Natron violett werdende Färbung.) Mit essigsaurem Blei giebt Resorcin keinen Niederschlag, während Brenzcatechin eine unlösliche Bleiverbindung bildet. Durch Kochen einer Resorcinlösung mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure entwickelt sich nicht der durchdringende jodähnliche Chinongeruch (Unterschied vom Hydrochinon). — In überschüssiger rauchender Schwefelsäure löst sich Resorcin (eine sehr kleine Menge genügt) mit orangegelber Farbe auf, welche allmälig in Grün, Grünblau und endlich in ein prachtvolles Blau übergeht; erhitzt man auf 90 bis 100°, so wird die Farbe purpurroth; beim Uebersättigen mit verdünnter Natronlauge wird diese Lösung schön carminroth und zeigt eine ausgezeichnete Fluorescenz. — Zur Nachweisung des Resorcins ist auch vorzüglich die Fischer'sche Methode geeignet (s. oben unter: Salze des Fluoresceïns). — Sehr zuverlässig ist zu demselben Zweck auch die Liebermann'sche Reaction [1]) mit salpetriger Säure, welche zu prachtvollen blauen und rothen Farben führt. — Versetzt man eine wässrige Lösung von Resorcin mit Kupfersulfat und setzt dann so viel Ammoniak zu, daß der anfänglich entstandene Niederschlag sich wieder auflöst, so erhält man eine tiefschwarze Flüssigkeit, mit der Wolle und Seide schwarz gefärbt werden kann und die vielleicht auch als schwarze Tinte zu verwenden ist. (Rud. Wagner.) [2])

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874. S. 445.
[2]) Deutsche Industriezeitung 1876. S. 4.

Gefärbte Azoverbindungen des Resorcins.

Bereits im Jahre 1808 wurde von Chevreul ein Derivat des Resorcins entdeckt, das später von Erdmann, sowie von Will und Böttger[1]) untersuchte Trinitroresorcin (Oxypikrinsäure oder Styphninsäure), welches als gelber Farbstoff und wegen der Explosionsfähigkeit mehrerer seiner Salze für die Technik von Interesse ist.

P. Weselsky[2]) hat bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcin Farbstoffe erhalten, welche durch Glanz und Schönheit mit den prachtvollsten Derivaten des Anilins wetteifern können und überdies Fluorescenzerscheinungen darbieten, wie sie schöner bisher kaum beobachtet sein dürften. Er erhielt zwei durch den Gehalt an Stickstoff verschiedene Classen von Verbindungen, Diazo- und Tetrazoverbindungen, indeß soll hier nur über die ersteren Einiges mitgetheilt werden.

Leitet man salpetrige Säure in eine ätherische Lösung von Resorcin, so entsteht in bedeutender Menge, durch Condensation von 3 Mol. Resorcin, das Diazoresorcin, $C_{18}H_{12}N_2O_6$, nach folgender Gleichung:

$$3C_6H_4(OH)_2 + N_2O_3 = C_{18}H_{12}N_2O_6 + 3H_2O.$$

Dieser Körper bildet braune metallisch grün glänzende Krystallkörner, er löst sich in Alkohol mit purpurrother, in Alkalien sehr leicht mit prachtvollster blauvioletter Farbe. Durch die Einwirkung concentrirter Säuren, wie Schwefel- und Salzsäure, auf Diazoresorcin entsteht das Diazoresorufin, $C_{36}H_{18}N_4O_9$, nach folgender Gleichung:

$$2(C_{18}H_{12}N_2O_6) - 3H_2O = C_{36}H_{18}N_4O_9.$$

Das Diazoresorufin ist ein braunrothes Pulver, krystallisirt aus concentrirter Salzsäure in Form dunkelrother glänzender Körner, ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit carmoisinrother Farbe und sehr leicht in Alkalien zu einer carmoisinrothen Flüssigkeit, die in der Verdünnung eine wundervolle zinnoberrothe Fluorescenz zeigt.

Diazoresorcin, ebenso Diazoresorufin geben mit Zinn und Salzsäure erwärmt eine grünliche Lösung, aus welcher meer-

[1]) Literat. s. in Wagner's Jahresber. 1875. S. 978.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1871. S. 32 u. 613.

grüne silberglänzende Blättchen erhalten werden: salzsaures Hydro-Diazoresorufin, $C_{36}H_{30}N_4O_9 + 3HCl$. Die Krystalle lösen sich mit smaragdgrüner Farbe in kochendem Wasser; beim Liegen an der Luft nehmen sie allmälig die Farbe und den Kupferglanz des sublimirten Indigos an. Erwärmt man sie in einem Luftstrom, so verlieren sie alle Salzsäure, oxydiren sich und werden wieder zu rothem Diazoresorufin. Noch schneller geschieht dies durch Oxydationsmittel, z. B. Chlorkalk, übermangansaures Kali.

Das Diazoresorufin verbindet sich beim Erwärmen mit einer wässrigen Lösung des salzsauren Hydro-Diazoresorufins mit dem letzteren zu einer Doppelverbindung, welche aus der tiefblauen Lösung in dunkel-schwärzlich-grünen glänzenden Nadeln auskrystallisirt.

Wenn Diazoresorcin mit Acetylchlorid in verschlossenen Röhren bis 100° C. erwärmt wird, entsteht neben einer Acetylverbindung das salzsaure Dehydro-Diazoresorcin, $C_{18}H_{10}N_2O_5 + 3HCl$. Es bildet gelbe musivgoldähnliche Blättchen, welche sich in Alkalien mit prachtvollster Veilchenfarbe lösen. Es verwandelt sich durch kalte Salpetersäure in einen ziegelrothen Körper; durch warme Salpetersäure werden daraus purpurrothe Krystallblättchen erhalten, die sich in Alkohol und Aether sehr leicht mit einer überraschenden zinnoberrothen Fluorescenz lösen. Beide sind ausgezeichnete Farbstoffe und der erste hat noch das Eigenthümliche, daß sich die Fluorescenz seiner ammoniakalischen Lösung auch auf die Seide übertragen läßt.

Nekrolog

für das Jahr 1876.

Nils Peter Angelin, Intendant der paläontologischen Abtheilung des Reichsmuseums in Stockholm, Verfasser der Palaeontologia Scandinavica, starb im Alter von 70 Jahren in Stockholm am 13. Februar.

Karl Ernst von Baer, berühmter Naturforscher und Geograph, geboren 29. Februar 1792 zu Piep im Jerwer'schen Kreise in Esthland, Sprößling einer ehemals im Hannöverschen ansässigen Familie, starb 28. November zu Dorpat. Nachdem er die Dom- und Ritterschule in Dorpat besucht hatte, studirte er 1810—14 an der dortigen Universität Medicin, ging nach seiner Promotion nach Wien und Würzburg, wo ihn Döllinger für die Zootomie gewann, und wurde, nachdem er den Winter 1816—17 in Berlin verbracht, durch Burdach als Prosector nach Königsberg berufen, wo er nach 2 Jahren außerordentlicher und 1822 ordentlicher Professor der Zoologie wurde. Nachdem er 1829 einem Rufe nach Petersburg gefolgt, ging er 1830 wieder nach Königsberg, wurde aber 1834 wiederum als Collegienrath und Bibliothekar nach Petersburg berufen und blieb seitdem als eifriges Mitglied der Petersburger Akademie in Rußland thätig. Seinen wissenschaftlichen Ruf begründete er durch die Schrift „De ovi mammalium et hominis genesi“ (1827), der bald nachher die Werke „Ueber Entwicklungsgeschichte der Thiere“ (1828—37, 2 Bde. unvollendet), und „Untersuchungen über die Entwicklungsgeschichte der Fische“ (1835) folgten, von denen das erste 1831 von der Pariser Akademie mit der goldenen Medaille gekrönt wurde. Im Jahre 1837 unternahm er im Auftrage der Petersburger Akademie eine Expedition nach Lappland und Novaja Semlja, von welcher Insel er die erste Pflanzensammlung mitbrachte. Die Resultate dieser Reise sind in den „Mémoires“ und im „Bulletin scientifique“ der Petersburger Akademie niedergelegt (Bd. II u. III). Seine im Auftrage der Regierung 1851—56 nach den Fischereien am Peipussee, in der Ostsee und am Kaspisee unternommene Reise hat er in einem 4bändigen Werke mit Atlas (Petersb. 1857—59) beschrieben. Zahlreiche Arbeiten Baers sind in den Publicationen der Petersburger Akademie niedergelegt, darunter sind besonders epochemachend seine

„Kaspischen Studien". Seine Untersuchungen über die Einwirkung der Erddrehung auf die Erosionsthätigkeit der Flüsse führte ihn auf das mit seinem Namen belegte Gesetz, nach welchem die mehr oder weniger in der Richtung des Meridianes fließenden Ströme auf der nördlichen Erdhälfte das rechte Ufer, auf der südlichen das linke Ufer am stärksten angreifen und so zur Entstehung eines Berg- und eines Wiesenufers Anlaß geben, wie dies recht deutlich bei der Wolga zu beobachten ist. B. war auch Mitarbeiter an Panders „Beiträgen zur Naturkunde" sowie an Burdachs „Physiologie" und gab mit Helmersen die „Beiträge zur Kunde des russischen Reichs" (1839—73, 26 Bde.) heraus. Von seinen übrigen Schriften seien noch die „Reden, gehalten in wissenschaftlichen Versammlungen und kleinere Aufsätze vermischten Inhalts" (1. Th. 1864, 2. u. 3. Th. 1873) und „Studien auf dem Gebiete der Naturwissenschaften" (1874) erwähnt. Vgl. seine „Selbstbiographie" (Petersb. 1866).

Antoine Jérome Balard, durch die Entdeckung des Brom bekannter Chemiker, starb Ende April in Paris. Geb. in Montpellier 20. September 1802 als Sohn eines armen Winzers, studirte B. mit Unterstützung einer Pathe Chemie, um sich der Pharmacie zu widmen. Mit dem Nachweis des Jod in den Mutterlaugen der Salinen des südlichen Frankreich beschäftigt, entdeckte er einen neuen Körper, den er Murid nannte, dem aber nachher Thénard den Namen Brom beigelegt hat. Bis zum Jahre 1834 begleitete B. die bescheidene Stelle eines Präparators an der Facultät der Wissenschaften seiner Vaterstadt, deren Professor der Chemie, Joseph Anglada, ihn wesentlich in seinen Arbeiten förderte. Nach dessen Tode 1834 nahm B. seine Stelle ein, bis er 1842 an Thénard's Stelle an die Sorbonne berufen wurde; 1844 wurde er in die Akademie aufgenommen und seit 1850 wirkte er als Nachfolger von Pelouze am Collége de France. Lange Zeit hindurch hat sich B. bemüht die werthvollen Kalisalze aus den Mutterlaugen der Salinen im südlichen Frankreich zu gewinnen; seinem Ziele nahe, wurden ihm die Früchte seiner Arbeit entrissen durch die Entdeckung des Staßfurter Salzlagers 1858.

Hermann Freiherr von Barth-Harmating, geboren 15. Mai 1845 auf Schloß Eurasburg in Bayern, starb 7. December in San Paolo de Loando. Nach vollendetem Studium der Jurisprudenz in Regensburg, Berchtesgaden, Traunstein, Sonthofen als Rechtspracticant thätig, durchwanderte er fleißig die bayrischen Alpen, wodurch seine Interesse für orographische und geologische Probleme geweckt wurde. Seine Erfahrungen hat er in dem Werke „Aus den nördlichen Kalkalpen" (1874) veröffentlicht. Inzwischen studirte er während eines Winterurlaubs in München Geologie und Paläontologie. Später entsagte er ganz der juristischen Laufbahn und widmete sich naturwissenschaftlichen Studien. Durch sein Werk „Ostafrika von Limpopo bis zum Somali-Lande" (1875) wurde er in weiteren Kreisen bekannt, und schon waren mit der deutschen Afrikanischen Gesellschaft in Berlin und mit der Geographischen Gesellschaft in München Unterhandlungen wegen einer Reise nach Afrika angeknüpft, als ihm die portugisische Regierung die Stelle eines Landesgeologen in Angola und Ben-

guela-anbot, die er annahm, in der Absicht, nach Vollendung seiner dreijährigen Dienstzeit quer durch die unbekannten Gebiete des „schwarzen Continents" zu wandern. Nachdem er noch die philosophische Doctorwürde erworben, ging er Anfang 1876 von München fort und erreichte, nachdem er mehrere Wochen auf den capverdischen Inseln verweilt hatte, im Juni San Paolo de Loando. Am 30. Juli trat er eine Reise ins Innere an, auf welcher er bis Mambulu vordrang, wo er erkrankte und umkehren mußte. Ueber seine Reise nach Afrika hat er im „Ausland" berichtet.

W. Bollaert, bekannt durch seine Forschungen in Peru und Centralamerika, starb 69 Jahre alt am 15. November. Ursprünglich sich der Chemie widmend, nahm er noch als Student an den Kämpfen in Spanien Theil, worauf er zu geologischen Zwecken nach Peru ging. Seine Arbeiten sind mineralogischer und geologischer, wie auch botanischer, ethnologischer und geographischer Natur.

Adolphe Théodore Brongniart, um die Pflanzenphysiologie und die Kenntniß vorweltlicher Pflanzen verdienter Botaniker, geboren zu Paris 14 Jan. 1801 als Sohn des Geologen Alexander B., starb daselbst 18. Februar. Nach Vollendung seiner medicinischen Studien wurde B. Assistent am Muséum d'histoire naturelle in Paris, 1831 Adjunct des Professor Desfontaines daselbst, an dessen Stelle er nachher trat, 1834 Mitglied der Akademie; er war Mitbegründer der Annales des sciences naturelles, die er anfangs mit Edwards und Andouin, später mit Decaisne redigirte.

Reinhold Wilhelm Buchholz, geboren 1836 zu Juditten bei Königsberg in Preußen, bekannt durch seine Reisen in die Nordpolarregionen und nach Afrika, starb in Greifswald 17. April. Nachdem er schon in frühem Alter den Vater verloren, besuchte er mit Unterstützung von Verwandten das Joachimsthal'sche Gymnasium in Berlin, studirte sodann dort und in Greifswald Medicin, daneben aber als Lieblingsfach Zoologie. Eine Zeit lang ließ er sich in letzterer Stadt als praktischer Arzt und Custos an der Universität nieder, ging aber dann nach Genua und Neapel, um die Meeresthiere zu studiren. 1869 nahm er als Zoolog an der zweiten deutschen Nordpolfahrt theil, machte die schreckensvolle Fahrt der Hansamänner auf einer Eisscholle an der Ostküste Grönlands vom 20. October 1869 bis 7. Mai 1870 mit, und mußte dann eine Zeit lang in der Heilanstalt Neustadt-Eberswalde untergebracht werden, da die Anstrengungen und der Kummer über den Verlust seiner Sammlungen beim Schiffbruche der „Hansa" ihm eine Art Geistesstörung zugezogen hatten. Wieder hergestellt unternahm er 1872 mit den Doctoren Reichenow und Lühder eine Reise nach dem Camerun in Afrika, auf welcher der letztere im März 1873 starb, während Reichenow in demselben Jahre in die Heimath zurückkehrte. Erst im September 1875 traf B. wieder in Greifswald ein, nachdem er noch bei Madeira glücklich einem Schiffbruche entgangen war. Im Frühjahr 1876 zum außerordentlichen Professor in Greifswald ernannt, erlag er einem typhösen Fieber.

Henri Buignet, Professor der Physik an der pharmaceutischen Schule in Paris, Sekretär der Pharmaceutischen Gesellschaft und Mit-

glied der medicinischen Akademie, geboren 1815 zu Chelles, starb 8. Mai in Paris. Sein Werk „Les manipulations physiques“ erschien nach seinem Tode.

H. Caron, französischer Oberstlieutenant, der sich durch seine metallurgischen Arbeiten, besonders über den Stahl, in weiteren Kreisen bekannt gemacht hat, starb in Paris 23. Mai.

Maximilian Joseph Chelius, hervorragender Chirurg, geboren zu Mannheim 1794, 1812 praktischer Arzt in München und Landshut, dann Militärarzt, 1817—64 Professor in Heidelberg, seitdem im Ruhestand, starb Mitte August. Seine Hauptwerke sind: „Handbuch der Chirurgie“ (2 Bde., 8. Aufl. 1862) und „Handbuch der Augenheilkunde“ (1844).

Jan E. Cornelissen, niederländischer Meteorolog, geboren 22. Januar 1831 zu Medemblik in Nordholland, trat in die Marine ein, führte in der Sunda-Straße und im Banda-Meer Vermessungen aus, und verweilte dann mehrere Jahre in Japan, Borneo, Südamerika und Niederländisch Westindien, bis er 1862 in das kgl. meteorologische Institut seines Vaterlands eintrat und unter Buys-Ballot's Oberleitung als Vorstand der maritimen Abtheilung mit den auf Nautik und maritime Meteorologie bezüglichen Untersuchungen betraut wurde. Mit Prof. Hoek entwarf er Anweisungen für magnetische Beobachtungen am Bord der Schiffe nnd mit van Asperen veröffentlichte er Untersuchungen der Winde und Strömungen des Chinesischen Meeres; seine weiteren Publicationen betreffen die Temperatur des Meereswasser an der Oberfläche in der Nähe der Südspitze von Afrika und im Atlantischen Ocean zwischen 30—52° n. Br., sowie die Stürme an der Südspitze Afrikas. C. starb 29. März in Brüssel.

Heinrich Credner, durch seine Forschungen besonders über den Thüringer Wald und den Harz bekannter Geolog, geb. 1809 in Waltershausen im Gothaischen, studirte von 1828 drei Jahre auf der Bergakademie in Freiberg und dann in Göttingen, wo er Hausmann hörte, trat erst in gothaische, 1858 in hannover'sche, seit 1866 in preußische Dienste und lebte seit 1868 als Geheimer Bergrath am Oberbergamt in Halle, wo er 28. September starb.

A. Czekanowski, verdienter Sibirienforscher, geboren im Gouv. Wolhynien, studirte in Dorpat Medicin und nachher Mineralogie, hielt sich dann, mit Studien und Reiseplänen beschäftigt, in der Heimath auf, bis er 1863 wegen seiner Betheiligung am polnischen Aufstande in Transbaikalien internirt wurde. Von hier aus versorgte er die akademischen Museen in Petersburg mit reichen naturhistorischen Sammlungen. Später unternahm er im Auftrage der kaiserl. geogr. Gesellschaft geologische Untersuchungen im Gouv. Irkutsk (bis 1872), führte dann eine mehrjährige Reise nach der untern Tunguska und dem Olenek, sowie 1875 eine sehr resultatreiche Expedition an die Lena aus. Seit Frühjahr 1875 völlig begnadigt, kam er im März 1876 nach Petersburg und beschäftigte sich mit der Bearbeitung seiner Sammlungen. Im einem Anfalle von Melancholie machte er am 30. October im Alter von 44 Jahren seinem Leben ein Ende.

Charles Sainte-Claire Deville, Geolog und Meteorolog, geb. 26. Februar 1814 auf St. Thomas in Westindien, starb 10. Octbr. in Paris. Nach dem Besuche der Pariser Ecole des Mines machte D. 1839—43 wissenschaftliche Reisen in den Antillen, Teneriffa und den capverdischen Inseln und wurde 1855 von der Pariser Akademie zur Beobachtung der Vesuv-Eruption nach Italien gesandt. Später wandte er sich der Meteorologie zu, gründete die französische Meteorologische Gesellschaft; auf seine Veranlassung hauptsächlich wurde das meteorologische Observatorium in Montsouris gegründet, dem er bis 1872 vorstand, wo er zum General-Inspector aller meteorologischen Stationen Frankreichs ernannt wurde.

Christian Gottfried Ehrenberg, durch seine bahnbrechenden mikroskopischen Arbeiten berühmter Naturforscher, geboren 19. April 1795 in Delitzsch, starb 27. Juni in Berlin. Nach erlangter Vorbildung in Schulpforte studirte E. seit 1815 in Leipzig erst Theologie, dann aber Naturwissenschaften und Medicin, ging im nächsten Jahre nach Berlin, wo er seiner Militärpflicht genügte und erwarb im Nov. 1818 die medicinische Doctorwürde. In Begleitung seines Freundes Hemprich ging er 1819 mit Unterstützung der berliner Akademie nach Egypten und den Nachbarländern, von wo er im Frühjahr 1826 allein zurückkehrte; Hemprich war 30. Juni 1825 in Massaua gestorben. Er erhielt nun eine außerordentliche Professur in Berlin und trat 1827 in die Akademie ein. Im Jahre 1829 nahm er mit Gustav Rose an A. von Humboldt's asiatischer Reise theil; 1842 wurde er Secretär der Akademie, 1847 ordentlicher Professor an der Universität Berlin. Ehrenberg's Hauptverdienst um die Wissenschaft besteht in seinen genauen und zuverlässigen mikroskopischen Beobachtungen in der Welt der Infusorien. Sein erstes größeres Werk in dieser Richtung sind „Die Infusionsthierchen als vollkommene Organismen“ (Leipzig 1838); in den Abhandlungen „Die Bildung des europäischen, lybischen und uralischen Kreidefelsens und Kreidemergels aus mikroskopischen Organismen“ (1839) und „Die fossilen Infusorien und die lebendige Dammerde“ (1837) zeigt er den gewaltigen Antheil, den die mikroskopischen Geschöpfe nicht nur in früheren geologischen Perioden, sondern auch noch gegenwärtig an der Bildung der Erdoberfläche nehmen. Sein zweites größeres Werk ist die „Mikrogeologie“ (Leipzig 1854). Außerdem sind noch über die Kreise der Fachgelehrten hinaus bekannt „Das Leuchten des Meeres“ (1835), „Passat-, Staub- und Blutregen, ein großes organisches unsichtbares Wirken und Leben in der Atmosphäre“ (1849), „Verbreitung und Einfluß des mikroskopischen Lebens in Süd- und Nordamerika“ (1842), „Ueber den Grünsand“ (1855). Zahlreiche Arbeiten Ehrenberg's finden sich in den Abhandlungen und Monatsberichten der Berliner Akademie und anderen periodischen Schriften.

Eduard Iwanowitsch Eichwald, um die Kenntniß der Naturverhältnisse Rußlands verdienter Naturforscher, starb Ende Nov. in Petersburg. E. wurde 4. Juli 1795 in Mitau geboren, studirte 1814—17 in Berlin Naturwissenschaften und Medicin, wurde 1821 Privatdocent in Dorpat und 1823 Professor der Zoologie und Gynäkologie in Kasan, von wo er Forschungsreisen in den Kaukasus und

nach dem Kaspischen Meer unternahm. 1828 ging er an die damalige Universität Wilna, von da 1838 als Professor der Zoologie und Mineralogie an die medicinisch-chirurgische Akademie in Petersburg; später erhielt er die Professur der Paläontologie am Petersburger Berginstitut. Im Jahre 1851 trat er in den Ruhestand, 1852 wurde er zum wirklichen Staatsrath ernannt. Außer den bereits erwähnten unternahm er noch größere Reisen durch Oberitalien und die Schweiz (1836), durch Esthland, Finnland und Scandinavien (1838), durch die Eifel, Tirol, Italien, und Algier (1846). Seine zahlreichen Schriften verbreiten sich namentlich über Zoologie, Geognosie und Paläontologie des Russischen Reiches.

Carl Franz Dietzel, Professor der Mathematik und Physik am Johanneum in Zittau, geboren 30. Nov. 1820 in Oelsnitz, starb 30. Aug. in Zittau. Bekannt ist sein „Leitfaden im Unterricht im techn. Zeichnen" (2. Aufl. Leipzig 1868).

Eduard Exner, Fabrikbesitzer in Schönberg in Mähren, der zuerst die englischen Flachsspinnmaschinen in Oesterreich einführte, starb 9. Februar.

Franz Foetterle, Chefgeolog und Vicedirector der geologischen Reichsanstalt in Wien, starb daselbst 5. September. Geb. 2. Febr. 1823 zu Mramotitz in Mähren, wurde F. nach vollendetem bergakademischen Studium zuerst als Bergwesenspракticant zu Gmunden angestellt, trat aber 1847 als Assistent in die k. k. geologische Reichsanstalt ein, der er bis an seinen Tod angehörte, seit 1856 als wirklicher Bergrath, seit 24. Juli 1867 als erster Chefgeologe.

David Forbes, Geolog und Chemiker, Secretär der englischen geologischen Gesellschaft, starb 5. December im Alter von 48 Jahren. Er hat sich längere Zeit in Peru und Bolivia aufgehalten und mit der Geologie dieser Länder und der Sprachen der Eingebornen, namentlich der Aimara-Indianer beschäftigt. In den letzten fünf Jahren veröffentlichte F. halbjährliche Uebersichten über die Stahl- und Eisen-Production der ganzen Erde.

Thomé de Gamond, bekannt durch seine Agitation für den Bau eines Tunnels unter dem Canal zwischen Frankreich und England, starb 3. Februar in Paris, als eben die zur Prüfung dieses Projectes niedergesetzte internationale Commission sich für die Ausführbarkeit desselben ausgesprochen hatte. Geboren zu Poitiers 31. Oct. 1807, verließ er 16 Jahre alt sein Vaterland, um mit seinem als altes Conventsmitglied verbannten Oheim, dem Grafen Antoine Thibaudeau in Prag, Wien und Augsburg zu leben, wo er 1824 mit dem nachmaligen Kaiser Napoleon III. eng befreundet wurde. 1829 nach Frankreich zurückgekehrt, war er in metallurgischen Etablissements und Glasfabriken thätig, trat aber schon 1833 mit seinem Canaltunnelprojecte hervor. Unter dem Kaiserreich lehnte er, trotz seiner nahen Beziehungen zu Napoleon III., alle Anerbietungen von Staatsämtern ab. Außer mit dem Tunnelprojecte hat er sich noch mehrfach mit hydraulischen Problemen beschäftigt und hat durch das von ihm 1864—67 geschaffene System der Ecluses à sassement instantané die Canalschifffahrt in Frankreich wesentlich vervollkommnet.

Severino Grattoni, als Vollender des Mont Cenis-Tunnels bekannter italienischer Ingenieur, starb Anfang April.

Eduard Ritter von Heider, bedeutender Wasserbau-Ingenieur, Erbauer des Arsenals des österreichischen Lloyd in Triest sowie der großen Trockendocks im Kriegshafen zu Pola, starb in Graz 15. Dec. im 59. Altersjahre.

Friedrich Herrmann, Geometer und Lehrer der Mathematik, starb 55 Jahr alt in Krumbach bei Mittweida. Schrieb „Katechismus der Raumberechnung", „Katechismus der Algebra" und „Katechismus der Feldmeßkunst" (J. J. Weber's illustrirte Katechismen).

Theodor von Heuglin, Afrikareisender und Nordpolfahrer, geb. 20. März 1824 zu Hirschlanden bei Leonberg in Würtemberg, starb 5. Nov. in Stuttgart. Nachdem er sich durch das Studium der Naturwissenschaften und neueren Sprachen zum Forschungsreisenden ausgebildet, ging er 1850 nach Egypten und wurde 1852 Secretär des österreichischen Consuls Dr. Reitz in Chartum, mit welchem er seine erste Reise nach Habesch unternahm. Nach Reitz' Tode kehrte er allein nach Chartum zurück und wurde Gerant des Consulats. Ende 1853 trat er eine zweite Reise nach Kordosan und dem Unterlauf des weißen Nil an, 1855 brachte er seine werthvolle Thiersammlung nach Europa. Im März 1856 trat er eine dritte Reise nach dem östlichen Sudan, Anfang 1857 die vierte nach der Westküste des Rothen Meeres und an die Somali-Küste an. 1861 ward ihm die Leitung der deutschen Expedition nach Wadai übertragen, von der er aber zurücktrat, um mit Steudner und Schubert südwärts nach Schoa und Djamma zu gehen; Anfang 1863 schloß er sich der Tinné'schen Expedition an, 1865 kehrte er nach Europa zurück. Im Sommer 1870 betheiligte er sich bei der Expedition des Grafen Waldburg-Zeil nach Spitzbergen und im folgenden Jahre segelte er nach der Südwestküste von Novaja Semlja und Matoschkin Scharr. Noch einmal wandte er sich nach Afrika und ging 1875 mit H. Vieweg über Suez und Sauakin nach Massaua. Außer zahlreichen in verschiedenen Zeitschriften, namentlich in Petermann's „Mittheilungen" und den „Ergänzungsbänden" veröffentlichten Arbeiten schrieb H. „Systemat. Uebersicht der Vögel Nordost-Afrika's" (1855), „Reisen in Nordost-Afrika" (1857), „Die deutsche Expedition in Ost-Afrika 1861 und 1862" (1864), „Systemat. Uebersicht der Säugethiere Nordost-Afrikas" (1867), „Reise nach Abessynien &c. 1861 und 1862" (1868), „Reisen in das Gebiet des Weißen Nil &c. 1862—1864" (1869), „Reise nach dem Nordpolarmeere 1870—71" (1872—74), „Ornithologie Nordost-Afrika's" (1869—75), „Reise in Nordost-Afrika" (1876).

Julius Ambrosius Hülsse, geboren 2. Mai 1812 in Leipzig, studirte auf der dortigen Universität und auf der Bergakademie in Freiberg Mathematik und Naturwissenschaften, ward 1834 Lehrer an der Handelslehranstalt und 1837 am Nicolaigymnasium in Leipzig, 1840 Director der Gewerbeschule in Chemnitz, 1850 Director der technischen Bildungsanstalt in Dresden, die unter seiner Leitung zu einem Polytechnicum entwickelt wurde, 1873 an Weinlig's Stelle Abtheilungsvorstand im sächs. Ministerium des Innern, starb nach längerem Leiden 26. Juni in Dresden. H. hat sich nicht nur als Director der seiner

Leitung anvertrauten Anstalten, sowie als Lehrer der Technologie um das Gewerbswesen und die Industrie Sachsens große Verdienste erworben, sondern auch durch seine Thätigkeit als Mitglied der technischen Deputation im Ministerium des Innern. Von seinen literarischen Arbeiten sind mehrere Ausgaben von Vega's Logarithmentafeln, die „Allgemeine Maschinenencyklopädie“ (2 Bde., Leipzig 1839—44), „Die Kammgarnfabrikation“ (Stuttg. 1861), „Die Technik der Baumwollspinnerei“ (Das. 1863, 2. Aufl.), sowie verschiedene Artikel in den Supplementen von Prechtl's Encyklopädie zu nennen, auch war er lange Zeit bei der Herausgabe des „Polytechnischen Centralblattes“ mit thätig.

Karl Jelinek, Director der österreichischen Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus, k. k. Hofrath, starb 19. October in Wien. Geb. 23. October 1822 zu Brünn, besuchte J. das dortige Gymnasium, studirte dann in Wien Jura, Mathematik und Astronomie, ward 1843 Doctor der Philosophie und Assistent an der Wiener Sternwarte, kam 1847 nach Prag, wo er 1851—52 provisorisch die Sternwarte leitete, wurde 1852 Professor der Mathematik in Innsbruck, dann am Prager Polytechnicum; später ging er nach Wien, wo er die Leitung der meteorologischen Centralanstalt auf der Hohen Warte übernahm. Er gehörte zu den Gründern der österreichischen Gesellschaft für Meteorologie (1863, bestätigt 1865), deren Zeitschrift er im Vereine mit Julius Hann redigirte; auch an dem Zustandekommen der internationalen Meteorologen-Congresse hatte er wesentlichen Antheil.

Eduard Martin Job, geboren 15. Januar 1827 zu Metzels bei Meiningen, seit 1851 Lehrer der Mathematik und seit 1869 Rector der Annenrealschule in Dresden, starb 2. August auf dem Weißen Hirsche bei Dresden.

Franz Keil, ausgezeichneter Geoplastiker, geb. 22. Juni 1822 zu Graslitz in Böhmen, starb 10. März zu Marburg. K. studirte ursprünglich Pharmacie und Botanik, wurde 1846 Assistent der Botanik an der Universität Prag, 1848 Apotheker in Graz, dann in Gastein und Linz, immer mit botanischen und geologischen Excursionen, sowie mit meterologischen Beobachtungen beschäftigt. Auf dem Großglockner kam er 1854 auf die Idee geoplastischer Darstellungen, denen er sich nachher ausschießlich widmete. Berühmt sind u. a. seine Darstellungen der Tauernkette (Maßstab 1 : 48000), welche nachher nach seiner Uebersiedelung nach Wien (1865) zu einem großen Reliefbilde des 105 Q.-Meil. umfassenden Gebietes zwischen Dreiherrnspitz und Ankogel erweitert wurden.

P. J. van Kerckhoff, Professor der Mathematik und Naturwissenschaften an der Universität Utrecht, starb im Januar.

Friedrich Kohl, ausgezeichneter Technolog, geboren 20. Dec. 1811 in Mügeln bei Oschatz, 1836 Lehrer an der Gewerbschule in Plauen, 1856—68 Professor der Technologie an der Werkmeisterschule in Chemnitz, starb 12. April in Strehlen bei Dresden. Von seinen literarischen Leistungen ist besonders die vom Verein zur Beförderung des Gewerbefleißes in Preußen preisgekrönte „Geschichte der Jacquard-Maschine und der sich ihr anschließenden Abänderungen und Verbesserungen nebst der Biographie Jacquard's“ (Berlin 1873) zu nennen.

Nekrolog

für das Jahr 1876.

Nils Peter Angelin, Intendant der paläontologischen Abtheilung des Reichsmuseums in Stockholm, Verfasser der Palaeontologia Scandinavica, starb im Alter von 70 Jahren in Stockholm am 13. Februar.

Karl Ernst von Baer, berühmter Naturforscher und Geograph, geboren 29. Februar 1792 zu Piep im Jerwer'schen Kreise in Esthland, Sprößling einer ehemals im Hannöverschen ansässigen Familie, starb 28. November zu Dorpat. Nachdem er die Dom- und Ritterschule in Dorpat besucht hatte, studirte er 1810—14 an der dortigen Universität Medicin, ging nach seiner Promotion nach Wien und Würzburg, wo ihn Döllinger für die Zootomie gewann, und wurde, nachdem er den Winter 1816—17 in Berlin verbracht, durch Burdach als Prosector nach Königsberg berufen, wo er nach 2 Jahren außerordentlicher und 1822 ordentlicher Professor der Zoologie wurde. Nachdem er 1829 einem Rufe nach Petersburg gefolgt, ging er 1830 wieder nach Königsberg, wurde aber 1834 wiederum als Collegienrath und Bibliothekar nach Petersburg berufen und blieb seitdem als eifriges Mitglied der Petersburger Akademie in Rußland thätig. Seinen wissenschaftlichen Ruf begründete er durch die Schrift „De ovi mammalium et hominis genesi" (1827), der bald nachher die Werke „Ueber Entwicklungsgeschichte der Thiere" (1828—37, 2 Bde. unvollendet), und „Untersuchungen über die Entwicklungsgeschichte der Fische" (1835) folgten, von denen das erste 1831 von der Pariser Akademie mit der goldenen Medaille gekrönt wurde. Im Jahre 1837 unternahm er im Auftrage der Petersburger Akademie eine Expedition nach Lappland und Novaja Semlja, von welcher Insel er die erste Pflanzensammlung mitbrachte. Die Resultate dieser Reise sind in den „Mémoires" und im „Bulletin scientifique" der Petersburger Akademie niedergelegt (Bd. II u. III). Seine im Auftrage der Regierung 1851—56 nach den Fischereien am Peipussee, in der Ostsee und am Kaspisee unternommene Reise hat er in einem 4bändigen Werke mit Atlas (Petersb. 1857—59) beschrieben. Zahlreiche Arbeiten Baers sind in den Publicationen der Petersburger Akademie niedergelegt, darunter sind besonders epochemachend seine

„Kaspischen Studien“. Seine Untersuchungen über die Einwirkung der Erddrehung auf die Erosionsthätigkeit der Flüsse führte ihn auf das mit seinem Namen belegte Gesetz, nach welchem die mehr oder weniger in der Richtung des Meridianes fließenden Ströme auf der nördlichen Erdhälfte das rechte Ufer, auf der südlichen das linke Ufer am stärksten angreifen und so zur Entstehung eines Berg- und eines Wiesenufers Anlaß geben, wie dies recht deutlich bei der Wolga zu beobachten ist. B. war auch Mitarbeiter an Panders „Beiträgen zur Naturkunde“ sowie an Burdachs „Physiologie“ und gab mit Helmersen die „Beiträge zur Kunde des russischen Reichs“ (1839—73, 26 Bde.) heraus. Von seinen übrigen Schriften seien noch die „Reden, gehalten in wissenschaftlichen Versammlungen und kleinere Aufsätze vermischten Inhalts“ (1. Th. 1864, 2. u. 3. Th. 1873) und „Studien auf dem Gebiete der Naturwissenschaften“ (1874) erwähnt. Vgl. seine „Selbstbiographie“ (Petersb. 1866).

Antoine Jérome Balard, durch die Entdeckung des Brom bekannter Chemiker, starb Ende April in Paris. Geb. in Montpellier 20. September 1802 als Sohn eines armen Winzers, studirte B. mit Unterstützung einer Pathe Chemie, um sich der Pharmacie zu widmen. Mit dem Nachweis des Jod in den Mutterlaugen der Salinen des südlichen Frankreich beschäftigt, entdeckte er einen neuen Körper, den er Murid nannte, dem aber nachher Thénard den Namen Brom beigelegt hat. Bis zum Jahre 1834 begleitete B. die bescheidene Stelle eines Präparators an der Facultät der Wissenschaften seiner Vaterstadt, deren Professor der Chemie, Joseph Anglada, ihn wesentlich in seinen Arbeiten förderte. Nach dessen Tode 1834 nahm B. seine Stelle ein, bis er 1842 an Thénard's Stelle an die Sorbonne berufen wurde; 1844 wurde er in die Akademie aufgenommen und seit 1850 wirkte er als Nachfolger von Pelouze am Collége de France. Lange Zeit hindurch hat sich B. bemüht die werthvollen Kalisalze aus den Mutterlaugen der Salinen im südlichen Frankreich zu gewinnen; seinem Ziele nahe, wurden ihm die Früchte seiner Arbeit entrissen durch die Entdeckung des Staßfurter Salzlagers 1858.

Hermann Freiherr von Barth-Harmating, geboren 15. Mai 1845 auf Schloß Eurasburg in Bayern, starb 7. December in San Paolo de Loando. Nach vollendetem Studium der Jurisprudenz in Regensburg, Berchtesgaden, Traunstein, Sonthofen als Rechtspracticant thätig, durchwanderte er fleißig die bayrischen Alpen, wodurch seine Interesse für orographische und geologische Probleme geweckt wurde. Seine Erfahrungen hat er in dem Werke „Aus den nördlichen Kalkalpen“ (1874) veröffentlicht. Inzwischen studirte er während eines Winterurlaubs in München Geologie und Paläontologie. Später entsagte er ganz der juristischen Laufbahn und widmete sich naturwissenschaftlichen Studien. Durch sein Werk „Ostafrika von Limpopo bis zum Somali-Lande“ (1875) wurde er in weiteren Kreisen bekannt, und schon waren mit der deutschen Afrikanischen Gesellschaft in Berlin und mit der Geographischen Gesellschaft in München Unterhandlungen wegen einer Reise nach Afrika angeknüpft, als ihm die portugisische Regierung die Stelle eines Landesgeologen in Angola und Ben-

guela anbot, die er annahm, in der Absicht, nach Vollendung seiner dreijährigen Dienstzeit quer durch die unbekannten Gebiete des „schwarzen Continents" zu wandern. Nachdem er noch die philosophische Doctorwürde erworben, ging er Anfang 1876 von München fort und erreichte, nachdem er mehrere Wochen auf den capverdischen Inseln verweilt hatte, im Juni San Paolo de Loando. Am 30. Juli trat er eine Reise ins Innere an, auf welcher er bis Mambulu vordrang, wo er erkrankte und umkehren mußte. Ueber seine Reise nach Afrika hat er im „Ausland" berichtet.

W. Bollaert, bekannt durch seine Forschungen in Peru und Centralamerika, starb 69 Jahre alt am 15. November. Ursprünglich sich der Chemie widmend, nahm er noch als Student an den Kämpfen in Spanien Theil, worauf er zu geologischen Zwecken nach Peru ging. Seine Arbeiten sind mineralogischer und geologischer, wie auch botanischer, ethnologischer und geographischer Natur.

Adolphe Théodore Brongniart, um die Pflanzenphysiologie und die Kenntniß vorweltlicher Pflanzen verdienter Botaniker, geboren zu Paris 14 Jan. 1801 als Sohn des Geologen Alexander B., starb daselbst 18. Februar. Nach Vollendung seiner medicinischen Studien wurde B. Assistent am Muséum d'histoire naturelle in Paris, 1831 Adjunct des Professor Desfontaines daselbst, an dessen Stelle er nachher trat, 1834 Mitglied der Akademie; er war Mitbegründer der Annales des sciences naturelles, die er anfangs mit Edwards und Audouin, später mit Decaisne redigirte.

Reinhold Wilhelm Buchholz, geboren 1836 zu Juditten bei Königsberg in Preußen, bekannt durch seine Reisen in die Nordpolarregionen und nach Afrika, starb in Greifswald 17. April. Nachdem er schon in frühem Alter den Vater verloren, besuchte er mit Unterstützung von Verwandten das Joachimsthal'sche Gymnasium in Berlin, studirte sodann dort und in Greifswald Medicin, daneben aber als Lieblingsfach Zoologie. Eine Zeit lang ließ er sich in letzterer Stadt als praktischer Arzt und Custos an der Universität nieder, ging aber dann nach Genua und Neapel, um die Meeresthiere zu studiren. 1869 nahm er als Zoolog an der zweiten deutschen Nordpolfahrt theil, machte die schreckensvolle Fahrt der Hansamänner auf einer Eisscholle an der Ostküste Grönlands vom 20. October 1869 bis 7. Mai 1870 mit, und mußte dann eine Zeit lang in der Heilanstalt Neustadt-Eberswalde untergebracht werden, da die Anstrengungen und der Kummer über den Verlust seiner Sammlungen beim Schiffbruche der „Hansa" ihm eine Art Geistesstörung zugezogen hatten. Wieder hergestellt unternahm er 1872 mit den Doctoren Reichenow und Lühder eine Reise nach dem Camerun in Afrika, auf welcher der letztere im März 1873 starb, während Reichenow in demselben Jahre in die Heimath zurückkehrte. Erst im September 1875 traf B. wieder in Greifswald ein, nachdem er noch bei Madeira glücklich einem Schiffbruche entgangen war. Im Frühjahr 1876 zum außerordentlichen Professor in Greifswald ernannt, erlag er einem typhösen Fieber.

Henri Buignet, Professor der Physik an der pharmaceutischen Schule in Paris, Sekretär der Pharmaceutischen Gesellschaft und Mit-

glied der medicinischen Akademie, geboren 1815 zu Chelles, starb 8. Mai in Paris. Sein Werk „Les manipulations physiques" erschien nach seinem Tode.

H. Caron, französischer Oberstlieutenant, der sich durch seine metallurgischen Arbeiten, besonders über den Stahl, in weiteren Kreisen bekannt gemacht hat, starb in Paris 23. Mai.

Maximilian Joseph Chelius, hervorragender Chirurg, geboren zu Mannheim 1794, 1812 praktischer Arzt in München und Landshut, dann Militärarzt, 1817—64 Professor in Heidelberg, seitdem im Ruhestand, starb Mitte August. Seine Hauptwerke sind: „Handbuch der Chirurgie" (2 Bde., 8. Aufl. 1862) und „Handbuch der Augenheilkunde" (1844).

Jan E. Cornelissen, niederländischer Meteorolog, geboren 22. Januar 1831 zu Medemblik in Nordholland, trat in die Marine ein, führte in der Sunda-Straße und im Banda-Meer Vermessungen aus, und verweilte dann mehrere Jahre in Japan, Borneo, Südamerika und Niederländisch Westindien, bis er 1862 in das kgl. meteorologische Institut seines Vaterlands eintrat und unter Buys-Ballot's Oberleitung als Vorstand der maritimen Abtheilung mit den auf Nautik und maritime Meteorologie bezüglichen Untersuchungen betraut wurde. Mit Prof. Hoek entwarf er Anweisungen für magnetische Beobachtungen am Bord der Schiffe nnd mit van Asperen veröffentlichte er Untersuchungen der Winde und Strömungen des Chinesischen Meeres; seine weiteren Publicationen betreffen die Temperatur des Meereswasser an der Oberfläche in der Nähe der Südspitze von Afrika und im Atlantischen Ocean zwischen 30—52° n. Br., sowie die Stürme an der Südspitze Afrikas. C. starb 29. März in Brüssel.

Heinrich Credner, durch seine Forschungen besonders über den Thüringer Wald und den Harz bekannter Geolog, geb. 1809 in Waltershausen im Gothaischen, studirte von 1828 drei Jahre auf der Bergakademie in Freiberg und dann in Göttingen, wo er Hausmann hörte, trat erst in gothaische, 1858 in hannover'sche, seit 1866 in preußische Dienste und lebte seit 1868 als Geheimer Bergrath am Oberbergamt in Halle, wo er 28. September starb.

A. Czekanowski, verdienter Sibirienforscher, geboren im Gouv. Wolhynien, studirte in Dorpat Medicin und nachher Mineralogie, hielt sich dann, mit Studien und Reiseplänen beschäftigt, in der Heimath auf, bis er 1863 wegen seiner Betheiligung am polnischen Aufstande in Transbaikalien internirt wurde. Von hier aus versorgte er die akademischen Museen in Petersburg mit reichen naturhistorischen Sammlungen. Später unternahm er im Auftrage der kaiserl. geogr. Gesellschaft geologische Untersuchungen im Gouv. Irkutsk (bis 1872), führte dann eine mehrjährige Reise nach der untern Tunguska und dem Olenek, sowie 1875 eine sehr resultatreiche Expedition an die Lena aus. Seit Frühjahr 1875 völlig begnadigt, kam er im März 1876 nach Petersburg und beschäftigte sich mit der Bearbeitung seiner Sammlungen. Im einem Anfalle von Melancholie machte er am 30. October im Alter von 44 Jahren seinem Leben ein Ende.

Charles Sainte-Claire Deville, Geolog und Meteorolog, geb. 26. Februar 1814 auf St. Thomas in Westindien, starb 10. Octbr. in Paris. Nach dem Besuche der Pariser Ecole des Mines machte D. 1839—43 wissenschaftliche Reisen in den Antillen, Teneriffa und den capverdischen Inseln und wurde 1855 von der Pariser Akademie zur Beobachtung der Vesuv-Eruption nach Italien gesandt. Später wandte er sich der Meteorologie zu, gründete die französische Meteorologische Gesellschaft; auf seine Veranlassung hauptsächlich wurde das meteorologische Observatorium in Montsouris gegründet, dem er bis 1872 vorstand, wo er zum General-Inspector aller meteorologischen Stationen Frankreichs ernannt wurde.

Christian Gottfried Ehrenberg, durch seine bahnbrechenden mikroskopischen Arbeiten berühmter Naturforscher, geboren 19. April 1795 in Delitzsch, starb 27. Juni in Berlin. Nach erlangter Vorbildung in Schulpforte studirte E. seit 1815 in Leipzig erst Theologie, dann aber Naturwissenschaften und Medicin, ging im nächsten Jahre nach Berlin, wo er seiner Militärpflicht genügte und erwarb im Nov. 1818 die medicinische Doctorwürde. In Begleitung seines Freundes Hemprich ging er 1819 mit Unterstützung der berliner Akademie nach Egypten und den Nachbarländern, von wo er im Frühjahr 1826 allein zurückkehrte; Hemprich war 30. Juni 1825 in Massaua gestorben. Er erhielt nun eine außerordentliche Professur in Berlin und trat 1827 in die Akademie ein. Im Jahre 1829 nahm er mit Gustav Rose an A. von Humboldt's asiatischer Reise theil; 1842 wurde er Secretär der Akademie, 1847 ordentlicher Professor an der Universität Berlin. Ehrenberg's Hauptverdienst um die Wissenschaft besteht in seinen genauen und zuverlässigen mikroskopischen Beobachtungen in der Welt der Infusorien. Sein erstes größeres Werk in dieser Richtung sind „Die Infusionsthierchen als vollkommene Organismen" (Leipzig 1838); in den Abhandlungen „Die Bildung des europäischen, lybischen und uralischen Kreidefelsens und Kreidemergels aus mikroskopischen Organismen" (1839) und „Die fossilen Infusorien und die lebendige Dammerde" (1837) zeigt er den gewaltigen Antheil, den die mikroskopischen Geschöpfe nicht nur in früheren geologischen Perioden, sondern auch noch gegenwärtig an der Bildung der Erdoberfläche nehmen. Sein zweites größeres Werk ist die „Mikrogeologie" (Leipzig 1854). Außerdem sind noch über die Kreise der Fachgelehrten hinaus bekannt „Das Leuchten des Meeres" (1835), „Passat-, Staub- und Blutregen, ein großes organisches unsichtbares Wirken und Leben in der Atmosphäre" (1849), „Verbreitung und Einfluß des mikroskopischen Lebens in Süd- und Nordamerika" (1842), „Ueber den Grünsand" (1855). Zahlreiche Arbeiten Ehrenberg's finden sich in den Abhandlungen und Monatsberichten der Berliner Akademie und anderen periodischen Schriften.

Eduard Iwanowitsch Eichwald, um die Kenntniß der Naturverhältnisse Rußlands verdienter Naturforscher, starb Ende Nov. in Petersburg. E. wurde 4. Juli 1795 in Mitau geboren, studirte 1814—17 in Berlin Naturwissenschaften und Medicin, wurde 1821 Privatdocent in Dorpat und 1823 Professor der Zoologie und Gynäkologie in Kasan, von wo er Forschungsreisen in den Kaukasus und

nach dem Kaspischen Meer unternahm. 1828 ging er an die damalige Universität Wilna, von da 1838 als Professor der Zoologie und Mineralogie an die medicinisch-chirurgische Akademie in Petersburg; später erhielt er die Professur der Paläontologie am Petersburger Berginstitut. Im Jahre 1851 trat er in den Ruhestand, 1852 wurde er zum wirklichen Staatsrath ernannt. Außer den bereits erwähnten unternahm er noch größere Reisen durch Oberitalien und die Schweiz (1836), durch Esthland, Finnland und Scandinavien (1838), durch die Eifel, Tirol, Italien, und Algier (1846). Seine zahlreichen Schriften verbreiten sich namentlich über Zoologie, Geognosie und Paläontologie des Russischen Reiches.

Carl Franz Dietzel, Professor der Mathematik und Physik am Johanneum in Zittau, geboren 30. Nov. 1820 in Oelsnitz, starb 30. Aug. in Zittau. Bekannt ist sein „Leitfaden im Unterricht im techn. Zeichnen" (2. Aufl. Leipzig 1868).

Eduard Exner, Fabrikbesitzer in Schönberg in Mähren, der zuerst die englischen Flachsspinnmaschinen in Oesterreich einführte, starb 9. Februar.

Franz Foetterle, Chefgeolog und Vicedirector der geologischen Reichsanstalt in Wien, starb daselbst 5. September. Geb. 2. Febr. 1823 zu Mramotitz in Mähren, wurde F. nach vollendetem bergakademischen Studium zuerst als Bergwesenspracticant zu Gmunden angestellt, trat aber 1847 als Assistent in die k. k. geologische Reichsanstalt ein, der er bis an seinen Tod angehörte, seit 1856 als wirklicher Bergrath, seit 24. Juli 1867 als erster Chefgeologe.

David Forbes, Geolog und Chemiker, Secretär der englischen geologischen Gesellschaft, starb 5. December im Alter von 48 Jahren. Er hat sich längere Zeit in Peru und Bolivia aufgehalten und mit der Geologie dieser Länder und der Sprachen der Eingebornen, namentlich der Aimara-Indianer beschäftigt. In den letzten fünf Jahren veröffentlichte F. halbjährliche Uebersichten über die Stahl- und Eisen-Production der ganzen Erde.

Thomé de Gamond, bekannt durch seine Agitation für den Bau eines Tunnels unter dem Canal zwischen Frankreich und England, starb 3. Februar in Paris, als eben die zur Prüfung dieses Projectes niedergesetzte internationale Commission sich für die Ausführbarkeit desselben ausgesprochen hatte. Geboren zu Poitiers 31. Oct. 1807, verließ er 16 Jahre alt sein Vaterland, um mit seinem als altes Conventsmitglied verbannten Oheim, dem Grafen Antoine Thibaudeau in Prag, Wien und Augsburg zu leben, wo er 1824 mit dem nachmaligen Kaiser Napoleon III. eng befreundet wurde. 1829 nach Frankreich zurückgekehrt, war er in metallurgischen Etablissements und Glasfabriken thätig, trat aber schon 1833 mit seinem Canaltunnelprojecte hervor. Unter dem Kaiserreich lehnte er, trotz seiner nahen Beziehungen zu Napoleon III., alle Anerbietungen von Staatsämtern ab. Außer mit dem Tunnelprojecte hat er sich noch mehrfach mit hydraulischen Problemen beschäftigt und hat durch das von ihm 1861—67 geschaffene System der Ecluses à sassement instantané die Canalschifffahrt in Frankreich wesentlich vervollkommnet.

Severino Grattoni, als Vollender des Mont Cenis-Tunnels bekannter italienischer Ingenieur, starb Anfang April.

Eduard Ritter von Heider, bedeutender Wasserbau-Ingenieur, Erbauer des Arsenals des österreichischen Lloyd in Triest sowie der großen Trockendocks im Kriegshafen zu Pola, starb in Graz 15. Dec. im 59. Altersjahre.

Friedrich Herrmann, Geometer und Lehrer der Mathematik, starb 55 Jahr alt in Krumbach bei Mittweida. Schrieb „Katechismus der Raumberechnung", „Katechismus der Algebra" und „Katechismus der Feldmeßkunst" (J. J. Weber's illustrirte Katechismen).

Theodor von Heuglin, Afrikareisender und Nordpolfahrer, geb. 20. März 1824 zu Hirschlanden bei Leonberg in Würtemberg, starb 5. Nov. in Stuttgart. Nachdem er sich durch das Studium der Naturwissenschaften und neueren Sprachen zum Forschungsreisenden ausgebildet, ging er 1850 nach Egypten und wurde 1852 Secretär des österreichischen Consuls Dr. Reitz in Chartum, mit welchem er seine erste Reise nach Habesch unternahm. Nach Reitz' Tode kehrte er allein nach Chartum zurück und wurde Gerant des Consulats. Ende 1853 trat er eine zweite Reise nach Kordofan und dem Unterlauf des weißen Nil an, 1855 brachte er seine werthvolle Thiersammlung nach Europa. Im März 1856 trat er eine dritte Reise nach dem östlichen Sudan, Anfang 1857 die vierte nach der Westküste des Rothen Meeres und an die Somali-Küste an. 1861 ward ihm die Leitung der deutschen Expedition nach Wadai übertragen, von der er aber zurücktrat, um mit Steudner und Schubert südwärts nach Schoa und Djamma zu gehen; Anfang 1863 schloß er sich der Tinné'schen Expedition an, 1865 kehrte er nach Europa zurück. Im Sommer 1870 betheiligte er sich bei der Expedition des Grafen Waldburg-Zeil nach Spitzbergen und im folgenden Jahre segelte er nach der Süwestküste von Novaja Semlja und Matoschkin Scharr. Noch einmal wandte er sich nach Afrika und ging 1875 mit H. Vieweg über Suez und Sauakin nach Massaua. Außer zahlreichen in verschiedenen Zeitschriften, namentlich in Petermann's „Mittheilungen" und den „Ergänzungsbänden" veröffentlichten Arbeiten schrieb H. „Systemat. Uebersicht der Vögel Nordost-Afrika's" (1855), „Reisen in Nordost-Afrika" (1857), „Die deutsche Expedition in Ost-Afrika 1861 und 1862" (1864), „Systemat. Uebersicht der Säugethiere Nordost-Afrikas" (1867), „Reise nach Abessynien &c. 1861 und 1862" (1868), „Reisen in das Gebiet des Weißen Nil &c. 1862—1864" (1869), „Reise nach dem Nordpolarmeere 1870—71" (1872—74), „Ornithologie Nordost-Afrika's" (1869—75), „Reise in Nordost-Afrika" (1876).

Julius Ambrosius Hülsse, geboren 2. Mai 1812 in Leipzig, studirte auf der dortigen Universität und auf der Bergakademie in Freiberg Mathematik und Naturwissenschaften, ward 1834 Lehrer an der Handelslehranstalt und 1837 am Nicolaigymnasium in Leipzig, 1840 Director der Gewerbeschule in Chemnitz, 1850 Director der technischen Bildungsanstalt in Dresden, die unter seiner Leitung zu einem Polytechnicum entwickelt wurde, 1873 an Weinlig's Stelle Abtheilungsvorstand im sächs. Ministerium des Innern, starb nach längerem Leiden 26. Juni in Dresden. H. hat sich nicht nur als Director der seiner

Leitung anvertrauten Anstalten, sowie als Lehrer der Technologie um das Gewerbswesen und die Industrie Sachsens große Verdienste erworben, sondern auch durch seine Thätigkeit als Mitglied der technischen Deputation im Ministerium des Innern. Von seinen literarischen Arbeiten sind mehrere Ausgaben von Vega's Logarithmentafeln, die „Allgemeine Maschinenencyklopädie" (2 Bde., Leipzig 1839—44), „Die Kammgarnfabrikation" (Stuttg. 1861), „Die Technik der Baumwollspinnerei" (Das. 1863, 2. Aufl.), sowie verschiedene Artikel in den Supplementen von Prechtl's Encyklopädie zu nennen, auch war er lange Zeit bei der Herausgabe des „Polytechnischen Centralblattes" mit thätig.

Karl Jelinek, Director der österreichischen Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus, k. k. Hofrath, starb 19. October in Wien. Geb. 23. October 1822 zu Brünn, besuchte J. das dortige Gymnasium, studirte dann in Wien Jura, Mathematik und Astronomie, ward 1843 Doctor der Philosophie und Assistent an der Wiener Sternwarte, kam 1847 nach Prag, wo er 1851—52 provisorisch die Sternwarte leitete, wurde 1852 Professor der Mathematik in Innsbruck, dann am Prager Polytechnicum; später ging er nach Wien, wo er die Leitung der meteorologischen Centralanstalt auf der Hohen Warte übernahm. Er gehörte zu den Gründern der österreichischen Gesellschaft für Meteorologie (1863, bestätigt 1865), deren Zeitschrift er im Vereine mit Julius Hann redigirte; auch an dem Zustandekommen der internationalen Meteorologen-Congresse hatte er wesentlichen Antheil.

Eduard Martin Job, geboren 15. Januar 1827 zu Metzels bei Meiningen, seit 1851 Lehrer der Mathematik und seit 1869 Rector der Annenrealschule in Dresden, starb 2. August auf dem Weißen Hirsche bei Dresden.

Franz Keil, ausgezeichneter Geoplastiker, geb. 22. Juni 1822 zu Graslitz in Böhmen, starb 10. März zu Marburg. K. studirte ursprünglich Pharmacie und Botanik, wurde 1846 Assistent der Botanik an der Universität Prag, 1848 Apotheker in Graz, dann in Gastein und Linz, immer mit botanischen und geologischen Excursionen, sowie mit meterologischen Beobachtungen beschäftigt. Auf dem Großglockner kam er 1854 auf die Idee geoplastischer Darstellungen, denen er sich nachher ausschießlich widmete. Berühmt sind u. a. seine Darstellungen der Tauernkette (Maßstab 1 : 48000), welche nachher nach seiner Uebersiedelung nach Wien (1865) zu einem großen Reliefbilde des 105 Q.-Meil. umfassenden Gebietes zwischen Dreiherrnspitz und Ankogel erweitert wurden.

P. J. van Kerckhoff, Professor der Mathematik und Naturwissenschaften an der Universität Utrecht, starb im Januar.

Friedrich Kohl, ausgezeichneter Technolog, geboren 20. Dec. 1811 in Mügeln bei Oschatz, 1836 Lehrer an der Gewerbschule in Plauen, 1856—68 Professor der Technologie an der Werkmeisterschule in Chemnitz, starb 12. April in Strehlen bei Dresden. Von seinen literarischen Leistungen ist besonders die vom Verein zur Beförderung des Gewerbefleißes in Preußen preisgekrönte „Geschichte der Jacquard-Maschine und der sich ihr anschließenden Abänderungen und Verbesserungen nebst der Biographie Jacquard's" (Berlin 1873) zu nennen.

Karl Künzel, Chemiker, der Erfinder der Phosphorbronce, starb 6. August in Blasewitz bei Dresden.

Henry Letheby, eine Autorität in gerichtlicher Medicin und Chemie, Lector der Chemie und Toxikologie an der medicinischen Schule des London-Hospitales, starb im 60. Altersjahre im März.

A. R. Marvine, Geolog, geb. 26. September 1848 zu Auburn im Staate New-York, starb 2. März zu Washington. Nach dem Besuche der Militärschule zu Sing-Sing, der technischen Schule zu Philadelphia und der Hooper Mining School an der Harvard-Universität ward M. 1870 Lehrer an letztgenannter Anstalt, begleitete in demselben Jahre die St. Domingo-Expedition als geologischer Assistent, nahm 1871 als Astronom und nachher als Geolog an der Wheeler'schen Expedition theil, studirte später die Kupferregion von Kewernaw am Obern See und wurde 1873 unter Hayden Mitarbeiter an den United States Geological and Geographical Survey.

Louis Adolphe de Milly, der Begründer der Stearinkerzen-Industrie, starb 20. April in Paris. Früher zum Hofstaate König Carls X gehörig, wandte sich de Milly nach der Vertreibung des älteren Zweiges der Bourbonen der industriellen Verwendung der Stearinsäure zu und gründete 1831 an der Barrière de l' Etoile in Paris die erste Kerzenfabrik, von welcher die Stearinkerzen noch jetzt bisweilen „bougies de l' Etoile" genannt werden. Damals war dieser Industriezweig noch in seinen ersten Anfängen; durch die unermüdliche Thätigkeit de Milly's hob sich derselbe aber bald so, daß 1839 die Zahl der Fabriken in Paris und dessen Bannmeile bereits 9 betrug, neben denen in Frankreich noch mehrere existirten.

Eduard Mohr, verdienter Afrikareisender, geboren 19. Februar 1828 in Bremen, starb 26. November zu Malange in Inner-Afrika. Ursprünglich Seemann machte er, zunächst ohne wissenschaftliche Tendenz, ausgedehnte Reisen nach Polynesien, dem Behringmeer, der Ostküste des bengalischen Busens, Californien. Seine erste Reise nach Südost-Afrika unternahm er 1866 und 67, eine zweite mit dem Geologen Hübner 1868 u. f. nach den von Mauch entdeckten Goldfeldern, dem Mosiwatunja-Falle des Zambesi u. s. w.; auf dieser führte er namentliche viele astronomische Ortsbestimmungen aus. Die dritte Reise trat er 1876 im Auftrage der deutschen Afrikanischen Gesellschaft von den portugisischen Besitzungen an der Angolaküste aus, an.

Adolf Peters, geboren 9. Februar 1803 in Hamburg, nach Vollendung seiner Studien in Göttingen und Leipzig Lehrer der Mathematik und Naturwissenschaften am Blochmann'schen Institute und dem damit verbundenen Vitzthum'schen Geschlechtsgymnasium in Dresden, später Mathematiklehrer der sächsischen Prinzen, seit 1851 Professor der Mathematik an der Fürstenschule in Meißen, in weiteren Kreisen als lyrischer Dichter bekannt und geschätzt, starb 3. Juni in Meißen. Von seinen mathematischen Arbeiten sind zu nennen: „Neue Curvenlehre" (Dresden 1835) und „die symmetrischen Gleichungen" (das. 1851).

Pfund, Afrikareisender, ein geborner Hamburger, der einige Zeit in Böhmen als praktischer Arzt lebte, vor 26 Jahren nach Alexandrien übersiedelte, Theilnehmer der Müller'schen und in hohem Alter der

wissenschaftlichen Expedition, die der Khedive 1875 nach Kordofan sandte, ein tüchtiger Botaniker, starb 21. August in Fascher, Darfur.

J. Rebmann, um die Geographie Ost-Afrikas verdienter Missionär, geb. 16. Jan. 1820 in Gerlingen bei Leonberg, Würtemberg, seit 1846 in Mombas lebend, bis er 1875 erblindet nach London, dann nach Gerlingen und später in das benachbarte Kornthal zurückkehrte, starb daselbst 4. October. Mit Dr. Krapf entdeckte er die Schneeberge Kilimandscharo und Kenia und lenkte später durch die Mittheilung der Nachrichten, die er von einheimischen Händlern über die Existenz eines großen ostafrikanischen Binnensee's erhalten, die Nilquellen-Forschung in die richtige Bahn.

Ludwig Redtenbacher, Director des Wiener zoologischen Kabinettes, und Mitglied der Wiener Akademie der Wissenschaften, Bruder des Chemikers Joseph R. († 5. März 1870), starb 8. Februar in Wien. Geboren 1814 als Sohn eines vermögenden Kaufmannes in Kirchdorf in Oberösterreich, bezog R. mit seinen zwei Brüdern Joseph und Wilhelm das Gymnasium des Stiftes Kremsmünster und wandte sich dann dem Studium der Medicin auf der Universität Wien zu, wo er 1843 promovirte. Schon früh hegte er eine Vorliebe für das Studium der Zoologie und arbeitete 1834—40 im zoologischen Kabinet in Wien als Volontär; 1851 ging er als Professor der Zoologie an die Prager Universität, aber schon im folgenden Jahre wurde er nach Wien zurückberufen, um als Custos-Adjunct am zoologischen Kabinette zu fungiren, zu dessen Director er 1860 ernannt wurde.

Hermann Eberhard Richter, durch seine literarische Thätigkeit, seine Agitation gegen das Geheimmittelunwesen, für die Leichenverbrennung ꝛc. in weiteren Kreisen bekannter Arzt, geboren 14. Mai 1808 in Leipzig, 1838–49 Professor der Medicin an der medicinisch-chirurgischen Akademie in Dresden, starb daselbst 24. Mai.

Friedrich Joseph Pythagoras von Rieke, würtembergischer Oberstudienrath, um die Entwickelung des mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterrichts in Würtemberg hochverdient, starb 13. April in Stuttgart. Am 1. Juli 1794 in Brünn geboren, studirte R., dessen Vater anfang dieses Jahrhunderts nach Würtemberg übergesiedelt war, 1811—15 im Tübinger Stifte Theologie und Mathematik, habilitirte sich 1823 in Tübingen als Privatdocent für Mathematik und wurde dann von demselben Jahre an bis 1864 Professor der Mathematik und Physik am land- und forstwirthschaftlichen Institute Hohenheim. Seit 1840 nahm er an den Arbeiten des statistisch-topographischen Bureau's theil, 1852 wurde er außerordentliches Mitglied des Studienrathes, 1853 Mitglied der Commission für gewerbliche Fortbildungsschulen, 1862 Ehrenmitglied des Studienrathes.

Leopold Sokrates von Rieke, des Vorigen Bruder, geboren 10. October 1790 in Brünn, 1811—13 würtembergischer Militärarzt, sodann in Tübingen Professor der Chirurgie und Geburtshilfe, seit 1848 Ehrenmitglied des Landes-Medicinalcollegiums, starb 26. April in Stuttgart.

Wolfgang Sartorius Freiherr von Waltershausen, bedeutender Mineralog und Geolog, namentlich berühmt durch seine

Specialforschungen auf dem Gebiete des Vulkanismus, starb am 16. October in Göttingen. Geboren 17. December 1809 als Sohn des bekannten Professors der Staatswissenschaften Georg Sartorius in Göttingen (gest. 1828), Pathenkind Goethes und Schwiegersohn Lappenbergs, lebte Sartorius von Waltershausen anfangs als Privatgelehrter an verschiedenen Orten und machte große Reisen, insbesondere nach Sicilien und Island, bis er in Göttingen seinen dauernden Wohnsitz nahm und, nachdem er seine mineralogischen Sammlungen der Universität zum Geschenk gemacht, als Professor der Mineralogie und Geologie, Director der mineralogisch-paläontologischen Sammlungen und Mitglied der dortigen Societät der Wissenschaften thätig war. Seine Arbeiten betreffen meist die vulkanischen Erscheinungen auf Sicilien und Island; die wichtigsten sind: „Atlas des Aetna" (Berlin 1845 u. f.), „Physisch-geographische Skizze von Island" Göttingen 1847), „Geologischer Atlas von Island" (Göttingen 1853), „Ueber die vulkanischen Gesteine in Sicilien und Island und ihre submarine Umbildung" (das. 1853).

Wilhelm Schönherr, Mechaniker, welcher 1825 den ersten Bobbinetstuhl für Spitzengrund in Sachsen nach englischem Muster baute, geboren 1802 in Plauen im Voigtlande, starb zu Schloßchemnitz 13. October.

George Poulett Scrope, einer der Begründer der englischen Geologie, geboren 1797 in London, starb 18. Januar auf seinem Landsitze bei Cobham in Surrey. In den Jahren 1816–1817 und 1819 hielt er sich zum Studium der vulkanischen Erscheinungen in Neapel auf, bereiste dann Sicilien und die Liparischen Inseln und studirte die erloschenen Vulkane von Centralfrankreich, über welche er 1827 das Werk „On the Geology and Extinct Volcanoes of Central France" veröffentlichte. Auch besuchte er die Eifel, die er im Edinburgh Journ. of Science, June 1826, beschrieben hat. Im Jahre 1830 ließ er sich auf seinem Familienstammsitze nieder und widmete sich nun fast ausschließlich parlamentarischer Thätigkeit. S. hat sich namentlich um das Studium der vulkanischen Erscheinungen verdient gemacht. Von seinem Werke „Considerations on volcanoes", das 1825 erschien, gab er 1862 eine neue Auflage heraus.

Baron Armand Pierre Séguier, geboren 3. Juli 1803 zu Montpellier, seit 1833 Mitglied der französischen Akademie der Wissenschaften, bekannt durch zahlreiche technische Erfindungen, insbesondere das 1843 von ihm vorgeschlagene, nachher 1864 von Fell am Mont Cenis angewandte System der Eisenbahnen mit Mittelschiene, starb in Paris 14. Februar.

Gustav Simon, berühmter chirurgischer Operateur, geboren 1824 in Darmstadt, von 1847—61 daselbst praktischer Arzt, 1861 in Rostock und 1868 in Heidelberg Professor der Chirurgie, starb daselbst 27. August.

Alexander Strange, britischer Oberstlieutenant, bekannt als geschickter Geodät, starb 9. März in London. Geboren 27. April 1818 in Westminster und in Harrow erzogen, ging St. im Jahre 1834 nach Indien, wo er in das 7. leichte Madras-Cavallerieregiment

eintrat. General Worster, der seine große mechanische Geschicklichkeit entdeckte, unterrichtete ihn im Gebrauche astronomischer und geodätischer Instrumente. Nachde er mehrere Jahre an dem magnetischen und meteorologischen Observatorium zu Simla unter General-Lieutenant Boileau thätig gewesen war, nahm er von 1847 bis 1860 an der großen trigonometrischen Aufnahme Ostindiens unter Oberst Waugh theil. Im J. 1861 kehrte er nach England zurück und trat aus der Armee. In demselben Jahre wurde er Fellow der königl. Geographischen und der Astronomischen Gesellschaft, 1864 Fellow der Royal Society. Als 1862 die Indische Regierung die Anschaffung großer astronomischer und geodätischer Instrumente für die Zwecke der Landesaufnahme beschloß, wurde St. mit der Ueberwachung der Construction und der Prüfung betraut, zu welchem letzteren Zwecke in Lambeth ein eigenes Observatorium errichtet wurde. Die Instrumente, welche von Cooke, sowie von Troughton und Simms ausgeführt wurden, gelten für die vorzüglichsten ihrer Art. Eine Reihe von Arbeiten über Construction und Prüfung von Instrumenten enthält Bd. XXXI. der Memoiren der Londoner Astron. Gesellschaft.

Georg Friedrich Louis Stromeyer, hervorragende Capacität auf dem Gebiete der Chirurgie, geboren zu Hannover 6. März 1804, nach vollendeten Studien in Göttingen und Berlin (1823—26) hannoverscher Hofchirurg, 1838 Professor der Chirurgie in Erlangen, 1841 in München, 1842 in Freiburg, 1848 in Kiel, 1849 und 50 Generalstabsarzt der schleswig-holsteinschen Armee, 1854—66 an der Spitze des hannover'schen Militär-Sanitätswesen, dann einige Zeit in preußischen Diensten, starb 15. Juni in seiner Vaterstadt. Hauptwerke sind: „Handbuch der Chirurgie" „Maximen der Kriegsheilkunde", „Erfahrungen über Schußwunden"; seine Lebensgeschichte enthalten die „Erinnerungen eines deutschen Arztes" (1875)."

L. Traube, Geh. Medicinalrath und ordentlicher Professor der Berliner Universität, geboren 12. Januar 1808 zu Ratibor, seit 1841 Doctor der Medicin, lange Jahre Assistent von Schönlein an der berliner Charité, seit 1853 dirigirender Arzt derselben und Leiter der propädeutischen Klinik, starb 11. April.

Otto Ule, bekannter naturwissenschaftlicher Schriftsteller, geboren 22. Januar 1820 zu Lossow bei Frankfurt a. d. O., starb 7. August. Ule studirte von 1840 an in Halle Theologie, vorzüglich aber Naturwissenschaften, bestand das Oberlehrerexamen und absolvirte am frankfurter Gymnasium sein Probejahr. Nachdem er 1848 eine kurze Zeit lang die Stelle eines Lehrers der Naturwissenschaften an einer Privatanstalt in Guntz bei Zörbig bekleidet hatte, ließ er sich in Halle nieder, sich fortan literarischer Thätigkeit widmend; 1863—65 war er Abgeordneter des Saalkreises im preußischen Abgeordnetenhause. Sein Tod erfolgte ganz unerwartet in Folge eines Schädelbruches, verursacht durch den Einsturz eines Schornsteins bei einem Brande. Von seinen Schriften sind zu nennen: „Die Raumtheorie des Aristoteles u. Kant's" (1850), „Das Weltall" (1850), „Die Wunder der Sternenwelt" (1859), „Warum und Weil in der Natur" (1873),

„Die Erde" (nach Réclus, 1876); 1852 gründete er mit Karl Müller und Roßmäßler die populäre Zeitschrift „Die Natur."

C. van Volxen, belgischer Naturforscher, der Brasilien, Marokko, Portugal, die Jonischen Inseln und Lappland bereist und eine Sammlung von gegen 100000 Insecten angelegt hat, welche das königl. Museum in Brüssel besitzt, starb Anfang Januar in Brüssel.

Alexander von Volborth, geboren 23. Januar n. St. 1800 in Mohilew, anfangs praktischer Arzt, dann Professor an der medicinisch-chirurgischen Akademie in Petersburg, Verfasser zahlreicher paläontologischer Artikel in dem Bulletin der Petersburger Akademie, starb 4. April.

Adolph Zeising, geboren 24. September 1810 zu Ballenstedt, bekannt durch eine Anzahl ästhetisch-geometrischer Arbeiten, als „Neue Lehre von den Proportionen des menschlichen Körpers" (Leipzig 1854), „Ueber die Metamorphosen in den Verhältnissen des menschlichen Körpers" (22. Bd. der neuen Publicationen der k. k. leopold.-karol. Akademie), „Aesthetische Forschungen im Gebiete der geometrischen Formen" (Deutsche Vierteljahrsschr., Jahrg. 31) u. a., starb 27. April in München als pensionirter anhaltinischer Gymnasialprofessor.

Druck von J. B. Hirschfeld in Leipzig.